QUÍMICA INORGÁNICA

Introducción a la Química de coordinación, del estado sólido y descriptiva

GLEN E. RODGERS

McGraw Hill

QUIMICA INORGANICA

Introducción a la Química de coordinación, del estado sólido y descriptiva

QUIMICA INORGANICA

Introducción a la Química de coordinación, del estado sólido y descriptiva

Glen E. Rodgers
Allegheny College

Traducción

M.ª VICTORIA CABAÑAS
M.ª TERESA MENDEZ
ALVARO OTAMENDI
IGNACIO OTAMENDI
NATALIA OTAMENDI
C. VICTORIA RAGEL
JESUS ROMAN
ANTONIO J. SALINAS

Revisión técnica

MARIA VALLET REGI
Catedrática de Química Inorgánica
Universidad Complutense de Madrid

McGraw-Hill

MADRID • BUENOS AIRES • CARACAS • GUATEMALA • LISBOA • MÉXICO
NUEVA YORK • PANAMÁ • SAN JUAN • SANTAFÉ DE BOGOTÁ • SANTIAGO • SÃO PAULO
AUCKLAND • HAMBURGO • LONDRES • MILÁN • MONTREAL • NUEVA DELHI • PARÍS
SAN FRANCISCO • SIDNEY • SINGAPUR • ST. LOUIS • TOKIO • TORONTO

SOBRE EL AUTOR

Glen E. Rodgers es catedrático de química en el Allegheny College de Meadville, Pennsylvania, Formado en la Tufts University (B. S., 1966) y en la Cornell University (Ph. D., 1971), dio clases durante cinco años en el Muskingum College antes de trasladarse en 1975 a su destino actual. Ha dado clases de química introductoria en distintos niveles, de química para enfermeras, de química como asignatura para no científicos, de química inorgánica (en niveles preuniversitarios básico y avanzado), y numerosos cursos interdisciplinarios con colegas en historia, educación, inglés, filosofía y psicología. Es el poseedor del Julian Ross Award de 1993 otorgado por el Allegheny College «por sus logros y contribuciones singulares a lo largo de su excelente labor dando clase». Sus intereses investigadores incluyen la síntesis y caracterización de complejos de ligandos ferrocianil y el desarrollo de módulos de laboratorios inorgánicos para utilizar en laboratorios introductorios integrados. Vive con su esposa Kathleen y sus hijas Jennifer, Emily y Rebecca en Meadville, Pennsylvania.

Parte A. Química de la coordinación

Parte C. Química descriptiva de los elementos representativos

PROLOGO

Esta breve y concisa introducción a la química de coordinación, a la del estado sólido y a la inorgánica descriptiva de los elementos representativos se ha concebido para el estudiante que ya ha realizado un curso de iniciación. Se ha realizado con material obtenido por profesores y estudiantes, en clases, seminarios, sesiones de repaso y discusiones dentro y fuera de las horas de trabajo, así como con los libros de texto normalmente utilizados en estos cursos.

El principal objetivo de este libro no es exponer los resultados más recientes en química inorgánica, sino más bien presentar de una forma diferente a los nuevos estudiantes una parte importante de esta subdisciplina. Diseñado y escrito *para estudiantes* más que para profesorado (que, después de todo, ya conocen la mayor parte de este material), este libro incluye explicaciones detalladas tanto físicas como químicas, elaboradas especialmente para una audiencia de alumnos de segundo año, del tipo de aquellos con los que yo me he entretenido durante más de veinte años. Espero que estos lectores, como la mayor parte de mis alumnos, encuentren su prosa conversacional fácil y entretenida de leer y de entender. Realmente espero que estos lectores pronto lleguen a darse cuenta de que detrás de estos párrafos y capítulos hay un ser humano vivo que ama el desafío, el saber y las aplicaciones de esta disciplina llamada química inorgánica y que ha intentado, con algún éxito, demostrar a sus lectores por qué encuentra fascinante su asignatura elegida.

A la vez que se hace accesible una parte importante de la química inorgánica, el segundo objetivo del libro es fomentar a los estudiantes a organizar los conceptos en sus mentes y no sólo memorizar un grupo de hechos o ideas. Para conseguir este objetivo, los estudiantes comenzarán a integrar las ideas presentadas aquí con los conceptos aprendidos en sus cursos de iniciación a

la química. Una forma de favorecer esta integración es ir formulando preguntas a lo largo del texto. De esta forma, se anima a los estudiantes a que se vayan involucrando y pensando el contenido a su manera. Otra forma de fomentar esta integración y conseguirlo, es plantear un número de problemas de dificultad variable al final del capítulo. Muchos de los más de novecientos problemas incluidos en este libro se han elaborado con preguntas que he incluido en mis propias encuestas y exámenes. Como tales, pretenden motivar a los estudiantes a que apliquen en nuevos contextos lo que ya han aprendido y a la vez construyan un mejor y más profundo entendimiento de los conceptos. Además, en un considerable número de problemas se pide una corta explicación. De esta forma se remarca la importancia de la escritura en la asignatura de química. Los problemas precedidos por un asterisco son aquellos que, en mi experiencia, parecen plantear mayores dificultades a los alumnos.

Un tercer objetivo del libro es introducir una perspectiva histórica apropiada a los conocimientos. Los estudiantes americanos, más que los de otros países, suelen carecer del aprecio a siglos de esfuerzos humanos que nos han llevado a la comprensión actual del mundo de la química que nos rodea. Este libro intenta, modestamente, dar una apreciación de cómo la química inorgánica se ha desarrollado y quién la ha desarrollado. El contenido histórico no se presenta sólo como un apéndice, sino que se utiliza a menudo como un fundamento para el contenido posterior del capítulo, así como de los problemas.

Un cuarto objetivo del texto es describir las aplicaciones de la química inorgánica de una forma atractiva y apropiada. Esta perspectiva práctica del material nos lleva a discusiones de asuntos tan diversos como toxicidad y antídotos de los metales pesados, agentes quelantes antitumorales, la economía del hidrógeno, fusión nuclear, técnicas cinéticas radioquímicas, el efecto invernadero, la amenaza del agujero de ozono en la estratosfera, agua dura, fuegos artificiales, materiales de intercambio iónico, tecnología de baterías, fluoración y el radón como cancerígeno.

Como insinuamos anteriormente, el material presentado aquí no está relacionado con ningún conocimiento obtenido en un curso de química orgánica o física normal y, por tanto, lo pueden utilizar aquellos estudiantes que realizan su primer curso en inorgánica *antes* de realizar estos cursos clásicos. (Se espera que los estudiantes que *han* realizado ya estos cursos encuentren este libro mucho más didáctico para relacionar conceptos con los que ya han trabajado.)

El reto especial de la química inorgánica es su asombrosa diversidad. El reto para un autor de un texto de química inorgánica es decidir lo que incluye en un libro que presenta a los estudiantes de esta subdisciplina tan extensa. En casi todos los casos he decidido, cuando llega material para ser incluido en estas páginas, que «menos es mejor que más». Espero que esta filosofía no disuada la utilización de este libro, sino más bien que sea visto como una oportunidad para construir y presentar conceptos y aplicaciones que el profesor encuentre particularmente importantes y fascinantes. Y lo que es más, que los estudiantes que lean este libro lleguen a la conclusión de que muchos profesores deben ampliar y desarrollar el material aquí presentado.

En consecuencia con la filosofía de que menos es mejor que más, este libro no contiene los capítulos de revisión tradicionales, ni las explicaciones de la estructura atómica y molecular, ni otros temas. Ya que se tiene el punto de vista de que estos temas son desarrollados de una forma adecuada en la mayor parte de los cursos de introducción y en otros libros de texto, no tienen por qué abordarse aquí. En concordancia también con un texto de *segundo año*, este libro no contiene todos los recursos pedagógicos comunes que se encuentran en los textos básicos. (Se incluyen resúmenes al final del capítulo, pero de una forma más narrativa que resumida. Estos resúmenes también están indicados para servir como introducciones exhaustivas al capítulo y/o a las visiones de conjunto.)

Una importante característica de la organización a tener en cuenta es que el árbol de las principales áreas (coordinación, estado sólido y química inorgánica descriptiva de los grupos principales) se presenta en secciones independientes (Capítulos 2 a 6, 7 y 8 y 9 a 19, respectivamente), específicamente escrito para que el estudiante pueda abrir el libro al comienzo de cualquiera de ellos y leer sin sentirse frustrado por referencias a conceptos anteriores. Esta presentación también le da al profesor la oportunidad de decidir en qué orden presentará la materia, o cubrir sólo una o dos de las secciones, en vez de las tres.

La sección de cinco capítulos sobre la química de la coordinación comprende historia y nomenclatura, estructura, teorías de enlace (pero no de orbitales moleculares), velocidad y mecanismos de reacción y aplicaciones. La sección de dos capítulos sobre química del estado sólido se divide en aspectos estructurales y energéticos.

La sección de once capítulos sobre descriptiva de los elementos representativos aborda la construcción sistemática de un «conjunto de ideas interrelacionadas» que con ilusión infunde confianza en el lector y que forja un entendimiento profundo de la tabla periódica. El conjunto de ideas se presenta en el Capítulo 9 y en parte de los Capítulos 11 y 12. La química del hidrógeno y del oxígeno se aborda en los Capítulos 10 y 11, respectivamente. Los ocho capítulos sobre los grupos representativos incluyen cada uno secciones sobre: 1) la historia y descubrimiento de los elementos; 2) sus propiedades fundamentales y cómo se relacionan con el conjunto de ideas interrelacionados (se incluye un resumen de los hidruros, óxidos, hidróxidos y/o oxoácidos y haluros del grupo); 3) reacciones y compuestos de interés por sus aplicaciones, y 4) temas de interés particular dentro del grupo dado. Cada uno de estos ocho capítulos acaba en una sección de Temas seleccionados tratados en profundidad, que nos proporciona una oportunidad para ver un tema con una profundidad mayor de lo normal.

AGRADECIMIENTOS

Escribir, incluso un libro de texto modesto como éste, es la culminación de años de pensar, hablar, criticar, discutir, acercarse a problemas y escribir sobre química. A través de este proceso, cada químico desarrolla su propio y único conjunto de ideas con las cuales nos aproximamos al mundo de la química.

Cada químico tiene sus compañeros especiales, mentores y estudiantes que han influido mucho en la construcción de su conjunto individual de ideas. Aunqu no todas estas personas pueden mencionarse aquí por su nombre, sería cen surado si no citara para su reconocimiento especial a:

Alger Bourn, mi profesor de química de bachillerato, quien me estimul por primera vez en la química.

Muriel Kendrick, quien de alguna forma me introdujo en los principios d gramática y sintaxis.

Robert Eddy, del Tufts College, quien me contagió el entusiasmo por l química como una de las artes liberales.

Mike Sienko y Bob Plane, de la Cornell University, quienes me mostraron su entusiasmo no sólo por su excelencia en investigación, sino también e docencia.

Los compañeros del grupo de investigación de Plane (particularment Dennis Strommen y Jol Sprowles), por sus constantes discusiones sobre la complejidades de la química y otros temas de alto alcance.

Rudy Gerlach del Muskingum College, mi primer centro como profeso por las muchas, maravillosas y detalladas críticas a mis clases, y otras mucha discusiones sobre enseñanza, puntos de vista de los estudiantes y acercamien tos a explicaciones de conceptos difíciles.

En el Allegheny College: Richard Bivens, por sus constantes ánimos cuan do otros se habían desanimado de la consecución de este proyecto; los profe sores Bivens y Ann Sheffield, quienes leyeron y comentaron libremente la secciones seleccionadas. Del departamento de inglés, Paul Zolbrod, mi coleg en una formidable experiencia interdisciplinar, quien siempre mostró entusias mo y coraje incluso en los días más oscuros.

En la University of British Columbia: Brian James, Bill Cullen y otro miembros de la facultad, que dieron a este profesor visitante la oportunida de renovar sus conocimientos y su entusiasmo por la química inorgánica.

Un libro de texto escrito específicamente para estudiantes requiere apor taciones constantes de los estudiantes. No puedo expresar adecuadamente m aprecio a tantos estudiantes que se llevaron las gigantescas primeras versione del libro y que dieron con los errores, puntos no claros y otras numerosa vaguedades propias de un libro de texto «en período de realización». Mucho de estos estudiantes tomaron notas sistemáticamente y respondieron pacient y cuidadosamente a las numerosas peticiones de revisión del manuscrito e sus diferentes formatos durante los últimos seis años. Sus contribuciones ha sido tenidas en cuenta y son absolutamente primordiales en el éxito que est libro pueda tener.

De entre todos ellos, algunos estudiantes merecen ser reconocidos por s nombre: Liesl Rall, por su cuidadosa y concienzuda lectura y comentario d muchos capítulos; Becky Spresser, por su diligencia, perfección y humor en l creación de la base de datos de solicitudes y expedientes; Martin McDermot Evan Ho y Heather Dossat, por continuar este proceso, y Doug Semian, po «traducir» el texto completo (en su tiempo libre y sin recompensa por part del autor) en una versión más fácil de ver, más concisa para el uso de lo estudiantes.

En el mundo de las publicaciones, estoy ciertamente en deuda con todos los editores y la gente de producción de McGraw-Hill, por su paciencia y buena voluntad al trabajar con un autor novel. Y en esta parcela me gustaría agradecer a Ray Chang su interés y coraje cuando el proceso de llevar un libro a imprenta se convierte particularmente en enigmático e incluso desalentador. Me gustaría agradecer a los siguientes críticos que comentaron libremente los variados capítulos seleccionados o el texto completo, en particular aquellos que llegaron más allá de los básicos requerimientos de revisar concienzudamente los pequeños detalles e hicieron la escritura más clara y precisa: James P. Birk, de la Arizonia State University; Donald L. Campbell, de la University of Wisconsin-Eau Claire; John E. Frey, de la Northern Michigan University; Frank J. Gomba, de la U.S. Naval Academy; Timothy P. Hanusa, de la Vanderbilt University; Robert H. Harris, de la University of Nebraska; Ronald A. Krause, de la University of Connecticut; Edward A. Mottel, del Rose Hulman Institute of Technology; Philip H. Rieger, de la Brown University; Charles Scaife, del Union College, y Steven H. Strauss, de la Colorado State University.

También estoy agradecido por adelantado a aquellos que espero comentarán con libertad el libro y harán sugerencias para su mejora. Tanto a estudiantes como a profesores, les animo para que me envíen sus comentarios al Department of Chemistry, Allegheny College, Meadville, PA 16335. Por favor siéntanse absolutamente libres de hacerlo. Quizá su esfuerzo se vea recompensado en futuras ediciones muy mejoradas.

La familia es siempre especial, pero la mía *debe ser* la mejor. Mis hijas, Jennifer, Emily y Rebecca además de una constante fuente de alegría y orgullo, han ayudado inmensamente protegiendo a su padre contestando al teléfono, guardando silencio en casa, resolviendo solas algunos problemas y soportando, sin parecerlo, las interminables horas de «Papá está arriba estudiando». A mi esposa, Kathleen; a ella le debo la mayor parte de las cosas buenas que me han sucedido durante mi vida adulta. En este empeño, ella ha tenido siempre tiempo para mantener incontables conversaciones sobre las incertidumbres, frustraciones, desafíos y alegrías de la vida académica en general y de la escritura de un libro en particular. No podría haber alcanzado nunca esta meta sin su amor y sin su apoyo.

Glen E. Rodgers

NOTA GENERAL DE LOS TRADUCTORES

Se ha intentado hacer una traducción lo más fiel posible al original del profesor Glen E. Rodgers. Como él mismo afirma, pese a que la IUPAC ha recomendado la designación de los grupos de la tabla periódica de 1 a 18, él utiliza en este texto la notación estándar USA, es decir, 1A-8A y 1B-8B. De igual forma, y por igual razón, emplea como nomenclatura para las familias de elementos (calcógenos, pnicógenos, ...) nombres que la IUPAC no reconoce en la actualidad.

Sin embargo, modificar en todo el texto esta nomenclatura, posibilidad contemplada por el grupo de traductores, no se ha hecho, porque supondría problemas importantes en el desarrollo del libro y favorecería a los hispanoparlantes europeos con respecto a los hispanoparlantes americanos, que en su mayoría utilizan la nomenclatura estándar USA. Por esta razón, hemos optado por mantener la nomenclatura de origen del autor, aunque recomendamos a los lectores hispanoparlantes europeos habituarse a utilizar las últimas normas de la IUPAC, que son las empleadas habitualmente en Europa.

De igual forma se han mantenido las unidades utilizadas por el autor, pero se ha añadido una nota de traductor poniendo la equivalencia en el Sistema Internacional.

En cuanto al criterio de abreviaturas, se han mantenido las siglas de la palabra inglesa, por creer es más habitual para profesores y estudiantes que consultan bibliografía anglosajona. No obstante, la primera vez que aparecen en el texto se han señalado con una nota de traductor. Sin embargo, se han tenido que hacer algunas excepciones, fáciles de entender, como se comprobará, por ejemplo, al llegar al Capítulo 12, en las abreviaturas LEO, GER, LEORA y GEROA.

En cuanto a traducción de palabras bien extendidas en nuestra disciplina que habitualmente se utilizan en lengua inglesa, como «smog» y «clusters», hemos dudado buscarles una traducción en español o mantener entrecomillado el nombre inglés. Tras mucha discusión y dudas, hemos optado por traducirlas por «neblumo» y «grupos». En el caso del neblumo se entenderá bien esta decisión al leer el Epígrafe 16.5. La traducción de «clusters» por «grupos» es mucho más dudosa, pese a que lo hemos consultado y debatido ampliamente, por lo que el lector es muy dueño de donde pone «grupos», siempre entrecomillado, utilizar la palabra inglesa «clusters».

CAPITULO

1

EVOLUCION Y SITUACION ACTUAL DE LA QUIMICA INORGANICA

Para el profano interesado en la ciencia, la química parece presentar una apariencia unificada y un tanto prohibida. De hecho, para los no iniciados, todos los químicos parecen iguales. Parafraseando a Gertrude Stein, un químico es un químico, es un químico. Aun en un breve estudio de esta ciencia amplia y diversa, rápidamente se pone de manifiesto que los que se llaman a sí mismos químicos están ocupados en una serie de actividades intelectuales, muchas de las cuales no se adecuan a los estereotipos normales mantenidos por el público. Algunos químicos podrían pasar sus carreras aislando, identificando y caracterizando las enormes macromoléculas de la vida, mientras que otros construyen, comprueban y ajustan intrincadas teorías matemáticas que describen los movimientos y energías de los átomos y moléculas más pequeños. Algunos químicos *trabajan* en laboratorios con el material científico tradicional de vidrio; de hecho, ellos están rodeados de las imágenes, sonidos y olores que a menudo se asocian con la química. Otros, sin embargo, trabajan en laboratorios muy distintos, equipados con instrumentos complicados conectados a menudo a potentes ordenadores. Y todavía otros, igualmente clasificados correctamente dentro del reino de la química, a duras penas entrarán en cualquier clase de laboratorio, excepto quizá como un lugar de encuentro y coordinación con sus colegas.

En este proceso de tratar de darle algún sentido a esta ciencia orgullosa y llena de historia, uno rápidamente aprende que la química habitualmente se divide en subdisciplinas tales como la biológica, física, analítica, orgánica e inorgánica. Estas divisiones, aunque se sabe que son arbitrarias y que están aún evolucionando, sin embargo, determinan significativamente el modo en que los

profanos bien informados, estudiantes, e incluso químicos profesionales piensan sobre la ciencia de la química. De hecho, a los químicos a menudo se les clasifica y etiqueta por la subdisciplina de la química que practican y por los correspondientes y relativamente pequeños subgrupos de: 1) cursos que han recibido y quizá impartido; 2) revistas científicas que leen, censan y en las que publican, y 3) libros que leen, editan, escriben y con los que enseñan y/o aprenden.

Aunque sirve para algunas funciones útiles, la división de la química en cinco subdisciplinas fundamentales no es tan simple como pudiera parecer. Principalmente esto se debe a que cada subdivisión fundamental abarca aún enormes áreas de conocimiento. Incluso la química orgánica, que se restringe esencialmente al estudio de los compuestos de *un* elemento, el carbono, es difícil de describir y se necesitan muchos años para poder dominarla. Imagínate entonces el reto de describir y dominar la *química inorgánica*, que es el estudio de las estructuras, propiedades y reacciones de todos los elementos y de sus compuestos con la excepción de los hidrocarburos y de sus derivados inmediatos. ¡Todos los *otros* elementos, los ciento nueve restantes, se encuentran dentro del reino de la química inorgánica! Esto convierte a la química inorgánica en un enorme paraguas que cubre un amplio y diverso campo de estudio. Más aún, puede ser que la gran diversidad de la química inorgánica la haga tan fascinante y atractiva. Pensemos en el porqué y el cómo el mundo funciona del modo en que lo hace y es bastante probable que se entienda mejor gracias al conocimiento de la química inorgánica.

Para apreciar mejor el presente y el futuro del reino de la química inorgánica puede ser instructivo investigar brevemente su pasado. ¿Quiénes fueron los primeros químicos inorgánicos? ¿Qué estudiaron? ¿Cómo evolucionó hasta lo que es hoy el reino de la química inorgánica? ¿Cómo un mejor conocimiento de la química inorgánica nos podría informar de cómo funciona el mundo de la forma que lo hace?

Antes de que la química fuera una disciplina separada, de hecho antes de la revolución científica, cuando se empezaba a considerar a las ciencias áreas de estudio separadas, la especie humana estaba investigando el fenómeno químico. El uso del fuego y el arte de la cocina, la transformación de minerales en metales, la producción de aleaciones como el bronce y latón, la preparación de vidrios, cementos y explosivos eran todas áreas de investigación química antes de que se reconociera a la química como una disciplina separada.

¿En qué período de tiempo podemos decir que la química se convirtió en una disciplina académica separada? Aunque las opiniones sobre el establecimiento de tal período de tiempo y sobre lo que de hecho constituye una disciplina académica independiente naturalmente que varían, un momento adecuado podría ser durante la vida de Antoine Lavoisier (1743-1794). En 1743, el año del nacimiento de Lavoisier en París sólo había trece elementos conocidos y durante su vida ese número aproximadamente se dobló (a unos veintiocho). De la mayor importancia fue, y en gran parte debido a los esfuerzos de Lavoisier, el desarrollo de balanzas exactas y fiables que permitieron medidas de masas reproducibles. Con la ayuda de este avance tecnológico, se enunciaron las leyes de la conservación de la materia y la de las proporciones

definidas. La composición de los compuestos químicos se podía determinar exactamente. Se había configurado la fundación de la ciencia de la química. En 1794, año en que Lavoisier fue decapitado como consecuencia de la Revolución Francesa, se podría decir que la química se había establecido como una disciplina académica separada. Un químico de aquellos tiempos, como el propio Lavoisier, podía describir y dominar la mayoría, si no todos, los conocimientos químicos disponibles por el ser humano. Era innecesario dividir estos conocimientos en subdisciplinas separadas.

¿Cuándo se estableció la química inorgánica? ¿Cuál era su campo al principio? ¿Con qué tipos de problemas se encontraron los primeros químicos inorgánicos? De nuevo, establecer tales fechas es algo arbitrario, pero una fecha adecuada podría ser el año 1860, cuando tuvo lugar el primer Congreso Internacional de Química en Karlsruhe, Alemania. Dada la posibilidad de medidas precisas de masa, el análisis cuantitativo de varios minerales y menas había producido once nuevos elementos durante el período de tiempo comprendido entre la muerte de Lavoisier y el Congreso de Karlsruhe. La electrólisis de varias sales había originado seis nuevos elementos más y las reacciones con agentes reductores (tales como carbono y potasio) y con ácidos otros once. En la época en que los químicos se reunieron en Karlsruhe había alrededor de sesenta elementos conocidos.

Pasados sesenta y seis años desde la muerte de Lavoisier el número se había doblado de nuevo y en ese momento se conocían más de la mitad de los elementos.

Como trasfondo adicional a la importancia del Congreso, recordemos que el químico inglés John Dalton había establecido, al inicio del siglo XIX, la primera teoría atómica bien aceptada. Su gran conclusión fue equivocada, sin embargo, por su negativa a aceptar las nuevas ideas de Amadeo Avogadro sobre la existencia de gases moleculares diatómicos. Esta controversia Dalton-Avogadro estuvo sin resolver durante casi medio siglo (1811-1860) y generó una gran confusión entre los químicos. En aquella época había unos complejos símbolos «pictográficos» para los elementos que fueron otra fuente de ineficacia y confusión. El sueco Jöns Jakob Berzelius resolvió el problema de la representación al proponer el sistema de símbolos químicos para los elementos que utilizamos hoy. Además, Berzelius sugirió que todos los elementos se dividieran en orgánicos o inorgánicos. El auténtico alfabeto de la química inorgánica, los elementos y sus compuestos, estaba siendo identificado y analizado. Pero aún no estaba disponible un conjunto fidedigno de pesos atómicos. Este fue el problema que condujo al primer Congreso Internacional. En él, las ideas de Avogadro fueron revitalizadas por su colega italiano Stanislao Cannizzaro y se establecieron las primeras tablas de pesos atómicos verdaderamente precisas.

En un frente más empírico, se produjo un florecimiento de la industria de la química inorgánica. Algunos ejemplos son el desarrollo del cemento Portland en 1824, la patente en 1831 del proceso de contacto que iba a revolucionar la producción de ácido sulfúrico, el inicio de la industria de fosfatos fertilizantes en Inglaterra en 1843 y el desarrollo en 1851 de la célula de diafragma para la generación electrolítica de cloro.

En 1860, la química era ciertamente un cuerpo de conocimiento demasiado grande para ser dominado por una persona. Las químicas inorgánica y orgánica habían sido establecidas como subdisciplinas separadas y, de hecho, la química orgánica estaba floreciendo. Mientras tanto los investigadores en el área de la química inorgánica estaban todavía ocupados expandiendo la lista de elementos y determinando la composición y naturaleza de sus compuestos. La nueva técnica de la espectroscopia, establecida por los alemanes Robert Bunsen y Gustav Kirchhoff en 1859, condujo a seis nuevos elementos en los siguientes quince años. El análisis de minerales estableció ocho lantánidos entre 1879 y 1886. También en 1886, el extremadamente reactivo flúor fue aislado por Ferdinand Moissan. En la década 1890-1899, William Ramsey y sus colaboradores aislaron la mayoría de los gases inertes y Pierre y Marie Curie iniciaron su trabajo en la radiactividad (aislando el polonio y el radio). Este incremento de la lista de elementos llevó a un número aproximado de ochenta y tres en el cambio de siglo.

Mientras el número de elementos conocidos aumentaba continuamente durante ese tiempo, había poco orden en la lista de los mismos a pesar de algunos intentos iniciales de Johann Döbereiner y posteriormente de John Newlands. Propuestas en los inicios del siglo XIX, las «tríadas» de Döbereiner eran grupos de tres elementos (calcio, estroncio y bario, por ejemplo) en las que el átomo central tenía una masa atómica muy próxima a la media de las de los otros dos. La «ley de las octavas» de John Newlands, propuesta en 1866, sugirió que los elementos podrían ser agrupados en grupos de siete, siendo el octavo muy semejante al primero de una forma similar a las octavas musicales. En 1869, el químico ruso Dmitri Mendeleev trajo un orden significativo al caos existente al establecer la primera tabla periódica y predecir la estructura y propiedades de varios elementos todavía sin descubrir. En los siguientes quince años, los consecutivos descubrimientos de estos elementos (el galio por Paul Lecoq de Boisbaudran, el escandio por Lars Nilson, el germanio por Clemens Winkler) establecieron la ley periódica como el mayor principio organizativo que permitió la rápida expansión del reino de la química inorgánica.

Los progresos en la química inorgánica industrial continuaron durante el período comprendido desde 1860 hasta fin de siglo. Los nuevos avances incluyeron el proceso Solvay para la producción de carbonato de sodio y las nuevas formas más económicas de: 1) producir acero (los procesos Bessemer y de corazón abierto) y aluminio (el proceso Hall-Héroult); 2) recuperación del azufre (el proceso Frasch) para utilizarlo en la elaboración de ácido sulfúrico, y 3) producción de ácido nítrico a partir de amoníaco (el proceso Ostwald). Este último fue uno de los primeros grandes ejemplos del empleo de catalizadores en química industrial.

El cambio de siglo marcó el inicio de una serie de grandes descubrimientos en química física. A finales del año 1900, Plank propuso que la energía estaba cuantizada ($E = h\nu$) y ello fue pronto seguido por el revolucionario trabajo de Einstein, Thomson, Rutherford, de Broglie, Pauli y Schrödinger, entre otros. Junto con estos avances, en la teoría cuántica, se desarrollaron nuevas formas de enfocar el enlace químico. Las estructuras de Lewis (1923), la teoría de

enlace de valencia (1931), la teoría de orbitales moleculares (a principios de los años treinta) y la teoría del campo cristalino (1933), fueron enunciadas en rápida sucesión. Estas nuevas teorías de enlace fueron el impulso que la química inorgánica necesitaba para avanzar. Las nuevas teorías ayudaron a organizar y explicar las miríadas de compuestos formados por los noventa elementos que se conocían en los años veinte.

Desde 1900 a 1950, el reino de la química inorgánica continuó su expansión. En una de las más productivas líneas de investigación, Alfred Werner trabajó durante las primeras dos décadas del nuevo siglo para ordenar el misterioso grupo de los compuestos amoniacales de cobalto y compuestos relacionados que habían sido cuidadosamente sintetizados durante el siglo XIX. Su teoría de coordinación nos dio nuevas formas de pensar en las estructuras, propiedades y reacciones de esta nueva clase que él llamó «compuestos de coordinación». El estudio de esta química de coordinación permanece como uno de los principales componentes de la química inorgánica de nuestros días. Este es el tema de la primera parte de este libro (Capítulos 2-6).

En 1912, Max von Laue encontró que los recientemente descubiertos rayos X eran difractados por las capas de átomos regularmente espaciados en los cristales. No sólo se realizaron experimentos verificando que los rayos X eran una parte de la zona de alta frecuencia del espectro electromagnético, sino que pusieron en las manos de físicos y químicos una poderosa herramienta con la que investigar la estructura de una amplia variedad de compuestos en estado sólido. El equipo formado por el padre e hijo William Henry y William Lawrence Bragg resolvió los detalles de las estructuras de monocristales como el cloruro de sodio y acuñaron términos tales como el de radios iónicos. (Henry Moseley también mostró que los rayos X podían estar relacionados con el número atómico de un elemento. Al hacer esto, verificó la tabla periódica y la convirtió en una base inamovible.) Comenzando su trabajo alrededor de 1915, Max Born dio la expresión general para la energía reticular de una sustancia cristalina. A partir de ella se realizó con gran interés el estudio de las estructuras y energías de las sustancias inorgánicas en estado sólido. Este es el tema de la segunda parte de este libro (Capítulos 7 y 8).

Con la base electrónica de la tabla periódica firmemente asentada, aproximadamente a finales del primer tercio del siglo XX, el poderoso cambio de la química inorgánica se hizo evidente. En primer lugar, los químicos inorgánicos tenían que seguir detallando las propiedades, estructuras y reacciones de la creciente lista de elementos y sus compuestos. Además, tenían que racionalizar la química conocida con las nuevas teorías atómicas y de enlace. Por último, tenían que convertir la tabla periódica en una herramienta para predecir y organizar la química de los elementos. La recopilación de la química periódica de los elementos se ha convertido en el mayor logro en el reino de la química inorgánica. La última parte de este libro (Capítulos 9 a 19) está dedicada a: 1) una introducción muy detallada de la química de los elementos representativos, o de los grupos principales y sus compuestos, y 2) las formas en que esta química se puede entender a la luz de la tabla periódica moderna.

Otro avance en la química inorgánica que tuvo lugar en el período 1900-1950 se derivó del trabajo de Frederick Soddy quien, en 1913, formuló la idea

de los isótopos. En la siguiente década, principalmente a través del trabajo de Francis Aston y su serie de espectrógrafos, se investigaron y clasificaron los isótopos de la mayoría de los elementos. El neutrón se descubrió en 1932, y poco después Harold Urey descubrió los isótopos del hidrógeno. A finales de los años treinta y continuando durante la Segunda Guerra Mundial se descubrió la fisión nuclear y se investigó profundamente. Los radioisótopos (isótopos de elementos normalmente estables) se sintetizaron y empezaron a aplicar en medicina e investigación. Todos estos avances les dieron muchas nuevas oportunidades a los químicos inorgánicos. Por ejemplo, en los años cuarenta el método de fechado del carbono 14 fue perfeccionado por Willard Libby. Los desarrollos en química nuclear requirieron nuevas formas para separar los elementos, así como nuevos materiales capaces de soportar los estragos de la corrosión y de las altas temperaturas. La adición de nuevos elementos artificiales llevó el número de elementos por encima de la centena.

Se hizo poco en algunas nuevas áreas de estudio no cubiertas en los primeros cincuenta años del siglo XX, pero que adquirirían gran importancia en los segundos cincuenta años. Estas áreas incluyen: 1) la llamada de atención de Arrhenius referente al calentamiento de la atmósfera debido al efecto invernadero (1908); 2) la investigación definitiva de Alfred Stock en los hidruros de silicio y boro (iniciada en 1912); 3) la construcción de la primera planta de síntesis de amoníaco por el proceso Haber-Bosch (1913); 4) el descubrimiento del ozono en la atmósfera por Charles Fabry (1913); 5) la síntesis y estudio de los clorofluorocarbonos (CFCs) como gases refrigerantes ideales (1928); 6) la investigación por H. T. Dean de los beneficios de la fluoración de agua para consumo público (años treinta); 7) el desarrollo del proceso Xerox por C. F. Carlson (iniciado en 1934), y 8) el afortunado descubrimiento del transistor de germanio en los Laboratorios Bell Telephone (1947).

Algunos han llamado a la segunda mitad del siglo XX el «renacimiento de la química inorgánica», pero, de hecho, la totalidad de la química sufrió un gran auge durante ese tiempo. Ciertamente la mayor parte de esta química debería situarse al menos parcialmente en el reino de la inorgánica, pero las líneas entre las distintas subdisciplinas se habían difuminado tanto que es imposible y, de hecho, probablemente contraproducente asignar muchos desarrollos a una subdisciplina dada. Uno de los primeros sucesos que tiene lugar durante este período es representativo de esa difuminación y/o entrecruzamiento entre las distintas subdisciplinas. En 1951, se sintetizó el ferroceno. Este compuesto tiene un átomo de hierro situado entre dos anillos planos ciclopentadienilo (C_5H_5) y enlazado a los mismos, y fue uno de los ejemplos más significativos e importantes de un compuesto *organometálico*. La química organometálica, caracterizada por la presencia de enlaces metal-carbono, se encuentra a caballo entre las subdisciplinas orgánica e inorgánica y se ha convertido en una de las nuevas y todavía en crecimiento subdisciplinas de la química. En 1960, Max Perutz determinó la estructura de la hemoglobina por difracción de rayos X. Este hecho fue la clave para el desarrollo del todavía creciente campo de la química bioinorgánica.

Durante los años sesenta, se produjeron algunos desarrollos singulares en química inorgánica entre los que se pueden destacar: 1) el anuncio de Neil

Barlett de haber sintetizado el primer compuesto de los gases «inertes» de Ramsay; 2) el desarrollo por William Lipscomb y su grupo de trabajo del nuevo enlace multicéntrico en los borohidruros de Stock, y 3) el afortunado descubrimiento por Barnett Rosenberg, de que uno de los más sencillos compuestos de coordinación, el *cis*-diaminodicloroplatino(II) poseía una significativa actividad como agente antitumoral.

Comenzando a finales de los años cincuenta y creciendo rápidamente en las décadas sucesivas, el movimento medioambiental impulsó la investigación en química inorgánica fuertemente aliada con las químicas física y analítica. En los años cincuenta se explicó por primera vez el neblumo fotoquímico como el producto de una serie de reacciones inducidas por la acción de la luz solar. La acción de los fosfatos y otros nutrientes fue cuidadosamente estudiada en los años sesenta e inicios de los setenta. También durante ese tiempo aumentó el interés de los aspectos concernientes a la contaminación por metales pesados. En los años setenta la crisis energética adquirió un interés prioritario y con ello la búsqueda de combustibles y medios de transporte alternativos. Como si todo esto no fuera suficiente, Rowland y Molina anunciaron en 1974 que tenían la evidencia que los clorofluorocarbonos de Midgeley eran la mayor amenaza para la capa de ozono de la estratosfera. Los años ochenta despertaron el interés sobre el origen y acción de la lluvia ácida y, en 1985, se descubrió el agujero de ozono sobre la Antártida. Todos estos problemas involucran a gran parte de la química inorgánica en su definición y resolución completa. La mayoría de ellos son tratados en el apartado apropiado en la última parte de este libro.

RESUMEN

El reino de la química inorgánica ha evolucionado incesantemente a lo largo de los años. A mediados del siglo XIX, la química inorgánica se definió como una de las subdisciplinas fundamentales de la química. En la última parte del siglo XIX, los químicos inorgánicos estaban principalmente ocupados organizando y rellenando los espacios en blanco de la tabla periódica. Otros se interesaban principalmente en el desarrollo de una corriente constante de mejoras en los procesos inorgánicos.

La primera mitad del siglo XX vio la expansión del reino de la química inorgánica al incluir los compuestos de coordinación, los radioisótopos, las estructuras y energías de estado sólido, así como la investigación relacionada con el advenimiento y desarrollo de la fisión nuclear. Se publicaron trabajos iniciales y específicos sobre el efecto invernadero, los borohidruros, la síntesis del amoníaco, el ozono atmosférico, los clorofluorocarbonos, la fluoración, el proceso Xerox y los transistores. También en la primera mitad del siglo XX, se definió el principal desafío de los químicos inorgánicos: la completa investigación, comprensión y predicción de la química de los elementos y sus compuestos a la luz de la base electrónica de la tabla periódica.

En la segunda mitad del siglo XX, nuevas avenidas de investigación han conducido a los nuevos campos de la química organometálica y bioinorgánica.

Además, los nuevos compuestos de los gases «inertes» (ahora llamados nobles), la expansión de las teorías de enlace para dar cuenta de las teorías de enlace de la estructura y reacciones de los borohidruros y compuestos relacionados, así como el florecimiento del movimiento medioambiental y la crisis energética ha expandido el campo de la química inorgánica todavía más lejos. Cuando nos encontramos en la frontera del siglo XXI, para las generaciones de estudiantes del siglo actual la química inorgánica promete continuar siendo diversa, cambiante, importante y, sobre todo, verdaderamente fascinante.

PARTE A

QUIMICA DE LA COORDINACION

En esta sección independiente se presenta la química de la coordinación a lo largo de los cinco capítulos siguientes. Los títulos de estos capítulos se indican a continuación.

CAPITULO
2

INTRODUCCION A LA QUIMICA DE COORDINACION

Una de las áreas de investigación más productiva en el siglo XX ha sido, como ya se dijo en el Capítulo 1, el desarrollo de la química de coordinación por Alfred Werner. El hecho de que el número, variedad y complejidad de compuestos de coordinación continúe creciendo, incluso después de haberse cumplido el primer centenario de los trabajos iniciales, da una medida del impulso dado por Werner al relanzamiento de la química inorgánica. Antes de profundizar en una perspectiva histórica de esta parte importante de la química inorgánica, necesitamos establecer una serie de definiciones importantes.

La Química de coordinación trata de compuestos en los que un pequeño número de moléculas o iones denominados *ligandos* rodean a un ion o átomo metálico central. Cada ligando (del latín *ligare*, que significa «enlazar») cede un par de electrones al metal. El enlace ligando-metal, que a menudo se representa como M ← :L, es un ejemplo de *enlace covalente-coordinado* en el que ambos electrones provienen del mismo átomo. El *número de coordinación* es el número de ligandos que rodean a un ion o átomo metálico dado. Los valores más comunes son cuatro o seis (o a veces otros números enteros menores). El conjunto de ligandos constituye la *esfera de coordinación* y se incluyen, junto con el metal, entre corchetes cuando se escribe la fórmula molecular. Por ejemplo, una fórmula característica podría ser $[ML_6]X_n$ o $M'_n[ML_4]$, donde M′ es un catión metálico sencillo y X puede representar a varios aniones. Observa que en la primera fórmula la esfera de coordinación y el metal M constituyen un catión, mientras que en la segunda constituyen un anión. A estos iones metálicos coordinados se les denomina a veces aniones o cationes *complejos*.

Los compuestos de coordinación se caracterizan por presentar una amplia gama de colores intensos. Cuando varían el número y tipo de ligandos, a menudo hay un cambio significativo en el color y en las propiedades magnéticas del compuesto. En cursos anteriores es posible que hayas estudiado ejemplos de iones coordinados (o complejos), como por ejemplo el catión incoloro $Ag(NH_3)_2^+$ (estudiado junto con el grupo I de la marcha analítica cualitativa), el ion azul oscuro $Cu(NH_3)_4^{2+}$ (un buen test para la identificación de iones cobre en solución), el ion rojo oscuro $FeSCN^{2+}$ [test muy sensible a la presencia de iones hierro(III)], y cationes acuosos típicos, por ejemplo, $Ca(H_2O)_6^{2+}$ y $Fe(H_2O)_6^{3+}$, que se suelen abreviar como $Ca^{2+}(aq)$ y $Fe^{3+}(aq)$ respectivamente.

Quizá, en un curso de química general, hayas visto anteriormente compuestos de coordinación (llamados *complejos de metales de transición*). Este tema, si es que se trata en este tipo de cursos, se estudia de una manera muy superficial, generalmente por problemas de tiempo. Sin embargo, en la primera parte de este libro (Capítulos 2 a 6), la química de coordinación será nuestro único punto de atención. Por tanto, estudiaremos de un modo sistemático la historia, nomenclatura, estructuras, teorías de enlace, reacciones y aplicaciones de estos compuestos. (Tras un curso de química física se pueden desarrollar muchos aspectos matemáticos y teóricos.) En este capítulo daremos una perspectiva histórica de estos compuestos, introduciremos algunos ligandos comunes y desarrollaremos un sistema de nomenclatura.

2.1. PERSPECTIVA HISTORICA

En cursos anteriores se han investigado las bases de la estructura atómica, la tabla periódica y el enlace químico. En las dos primeras columnas de la Figura 2.1 se presentan cronológicamente algunos de los conceptos más estudiados.

En la parte superior de la primera columna, puede verse que algunas de las primeras leyes establecieron claramente que los compuestos químicos presentan siempre la misma composición definida en masa (Proust) y que esta masa se conserva siempre en las diferentes reacciones (Lavoisier). Estos hechos empíricos (a partir de datos experimentales) condujeron a la primera teoría atómica concreta, desarrollada a finales del siglo XIX por el químico inglés John Dalton. Dalton supuso que los átomos eran esferas duras e impenetrables similares a minúsculas bolas de billar. No tuvo ocasión (al menos por escrito) de especular sobre sus estructuras internas. En el siglo XIX se descubrieron y caracterizaron más de cuarenta elementos. Debido al aumento del número de elementos conocidos década a década (ver Figura 9.2 como ejemplo), hubo una serie de intentos para ordenarlos de una forma coherente. Dmitri Mendeleev, basándose en el trabajo de otros investigadores descubrió que las propiedades de estos elementos parecían variar de una forma periódica y publicó su primera tabla periódica en 1869. (Para más información sobre Mendeleev y su tabla ver Capítulo 9, pág. 256.) A pesar de que se iba sabiendo más acerca de las propiedades de estos elementos, la estructura interna de sus átomos seguía siendo un misterio.

Estructura atómica y tabla periódica	Estructura molecular y enlace	Química de coordinación
1750:		
1788: Ley de las composiciones definidas, Proust		
1790: Ley de la conservación de la materia, Lavoisier		1798: Se observaron los primeros compuestos amoniacales de cobalto, Tassaert
1800:		
1808: Teoría atómica de Dalton publicada en *New System of Chemical Philosophy*	1830: Teoría de estructura de radicales, Liebig, Wohler, Berzelius, Dumas (compuestos orgánicos constituidos por radicales metil, etil, etc.)	1822: Se obtuvieron los primeros oxalatos amoniacales de cobalto, Gmelin 1851: Se obtuvieron $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ y otros compuestos amoniacales de cobalto, Genth, Claudet, Fremy
1859: Desarrollo de la espectroscopia, Bunsen y Kirchhoff	1852: Concepto de valencia, Frankland (todos los átomos tienen una valencia fija)	
1869: Primera tabla periódica que ordena los sesenta y tres elementos conocidos		1869: Teoría de la concatenación en compuestos amoniacales, Blomstrand.
1885: Fórmula de Balmer para el espectro visible del H	1854: Atomo de carbono tetravalente, Kekule	
1894: Se descubrió el primer «gas inerte»	1874: Atomo de carbono tetraédrico, Le Bel y Van't Hoff	1884: Correcciones de la teoría de la concatenación, Jørgensen
1895: Se descubrieron los rayos X	1884: Teoría de disociación de electrólitos, Arrhenius	1892: Idea de Werner acerca de los compuestos de coordinación
1896: Se descubrió la radiactividad, Becquerel		
1900:		
1902: Descubrimiento del electrón, Thomson		1902: Se propusieron tres postulados de la teoría de la coordinación, Werner
1905: Dualidad onda-partícula de la luz, Einstein		1911: Se aislaron los isómeros ópticos del *cis*-$[CoCl(NH_3)(en)_2]X_2$, Werner
1911: Experimento partícula α/lámina de oro; modelo atómico nuclear, Rutherford	1923: Diagramas electrónicos de puntos, Lewis	
1913: Modelo atómico de Bohr (electrones girando en órbitas alrededor del núcleo)	1931: Teoría de enlace de valencia, Pauling, Heitler, London, Slater	1914: Se aislaron isómeros ópticos que no contenían carbono
1923: Dualidad onda-partícula de los electrones, De Broglie	Principio de los años treinta: Teoría de orbitales moleculares, Hund, Bloch, Mulliken, Hückel	1927: Se aplicaron las ideas de Lewis a los compuestos de coordinación, Sidgwick
1926: Atomo mecano-cuántico de Schrödinger (electrones en orbitales alrededor del núcleo; la espectroscopia electrónica se explicó como transiciones entre orbitales)	1940: Teoría de la repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR), Sidgwick	1933: Teoría del campo cristalino, Bethe y Van Vleck
Tabla periódica moderna que incluye las tendencias de las propiedades periódicas	Conceptos modernos de enlace químico	Teoría de coordinación moderna

Figura 2.1. Visión histórica de la química de la coordinación.

Hacia finales del siglo XIX, numerosos descubrimientos hicieron que se empezara a demostrar que había algo dentro de los átomos. Balmer ideó una fórmula, basada en una serie de números enteros permitidos, que organizó (pero no justificó) el espectro visible del hidrógeno. Roentgen y Becquerel descubrieron los rayos X y la radiactividad, respectivamente. J. J. Thomson descubrió que los electrones eran un componente fundamental de toda la materia. Ernest Rutherford, después de ver los resultados al incidir partículas alfa (emitidas por átomos radiactivos) sobre láminas finas de oro, propuso que los átomos estaban constituidos por un núcleo macizo muy pequeño, rodeado de electrones. (Niels Bohr no tardó mucho en sugerir que estos electrones se podrían representar girando alrededor del núcleo como los planetas giran alrededor del Sol.) El concepto de núcleo de Rutherford se hizo muy popular rápidamente, pero la representación de los electrones girando en órbitas alrededor del núcleo se sustituyó pronto por la de «nubes» de electrones atraídos mediante fuerzas electrostáticas en un área limitada alrededor del núcleo. Los orbitales atómicos son una imagen mental o un modelo empleado todavía por los químicos en el modelo actual del átomo de Schrödinger (mecano-cuántico). Este modelo justifica bien la necesidad de utilizar números enteros (números cuánticos) para describir las líneas del espectro y la tabla periódica.

En la segunda columna de la Figura 2.1 se exponen simultáneamente algunas de las ideas sobre estructura molecular y enlace. En la época de Dalton no todos los químicos admitían que existían los átomos. Aquellos que lo admitían (y sin duda algunos de los que no) sólo podían especular acerca de cómo podían estas partículas fundamentales asociarse o enlazarse unas a otras. (Se sugirió que cada átomo podía tener un número característico de puntos de anclaje que de alguna manera le mantenían unido a otros átomos.) Como se ve en la figura, los químicos orgánicos abrieron un camino al concebir nuevas ideas relativas a las unidades estructurales básicas de los compuestos basados en el carbono. Parecía haber grupos de átomos (por ejemplo, el grupo metilo, CH_3—, o el grupo etilo, CH_3CH_2—), a veces llamados radicales, que estaban presentes en un gran número de compuestos y permanecían intactos después de varias reacciones químicas. A mediados del siglo XIX se aceptó el concepto de una valencia fija asociada a cada átomo con objeto de justificar la naturaleza de los compuestos orgánicos y de los fragmentos que los constituyen. Como dijo Sir Edward Frankland, «sea cual sea la naturaleza de la unión de los átomos, el poder de combinación de los elementos... se compensa siempre con el mismo número de átomos». Así, se pensó que el carbono siempre tenía una valencia fija 4, el oxígeno 2, el hidrógeno 1 y así sucesivamente.

A finales del siglo XIX experimentos con la electricidad indicaron que ésta probablemente desempeñaba un papel importante en el enlace molecular. Después del descubrimiento del electrón, G. N. Lewis propuso que estas pequeñas partículas negativas podían ser las responsables de que los átomos se mantuvieran unidos. El número de electrones de los recientemente descubiertos «gases inertes» parecía ser especialmente estable. La *regla del octete* llegó a ser la guía del enlace químico. Siguieron varias teorías más sofisticadas en los años treinta. Nevil Sidgwick propuso que los pares de electrones podían

repelerse entre sí y desempeñar un papel significativo en la determinación de la forma de una molécula. Linus Pauling y otros propusieron que el solapamiento de orbitales atómicos especiales o de *orbitales híbridos* podían enlazar un átomo con otro. Además, se desarrolló durante esta época la teoría de que las moléculas podían ser un grupo de núcleos que se mantienen unidos por ondas electrónicas limitadas, llamadas orbitales moleculares (no atómicos). Todas estas ideas, desde los diagramas electrónicos de puntos hasta las teorías de la repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR)[1], de enlace de valencia (VB)[2] y de orbitales moleculares (MO)[3], siguen ayudando a los químicos actuales a describir la estructura y el enlace de los compuestos.

Hemos supuesto que las ideas anteriormente expuestas te son más o menos familiares. (Daremos un breve repaso de cada tema, pero es posible que necesites consultar tu libro y tus notas de química general.) Sin embargo, los compuestos de coordinación que se explican en términos generales en la tercera columna de la Figura 2.1, es probable que te sean menos familiares. ¿Cómo y por quién fueron descubiertos estos compuestos? ¿Qué era la teoría de la cadena? ¿Por qué perdió frente a la teoría de la coordinación de Werner? ¿Se podían justificar estos compuestos nuevos y diferentes utilizando comparativamente las ideas que tan bien habían trabajado los químicos orgánicos? ¿Cómo contribuyeron al final las ideas acerca de estructura atómica y molecular a la comprensión de estos compuestos? En la siguiente sección se recogen las respuestas a tales preguntas.

2.2. HISTORIA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION

Primeros compuestos

Muy a finales del siglo XIX Tassaert, un químico francés tan olvidado en la historia de la química que se desconoce su nombre, observó que combinando amoníaco con un mineral de cobalto se formaba un producto de color caoba o marrón rojizo. Probablemente éste sería el primer compuesto de coordinación obtenido. Durante la primera mitad del siglo XIX se prepararon otros muchos *compuestos amoniacales* de cobalto, generalmente cristalinos. Estos compuestos presentaban colores intensos, y sus nombres se relacionaban con estos colores, por ejemplo, roseo-, luteo- (del latín *luteus,* «amarillo oscuro») y cloruros purpureocobálticos. Sin embargo, a pesar de los numerosos intentos, no se había desarrollado ninguna base teórica que justificara satisfactoriamente estos maravillosos compuestos.

Debido el éxito que tuvieron los químicos orgánicos al describir las unidades estructurales y las valencias atómicas fijas de los compuestos basados en el carbono, era natural pensar que estas ideas se pudieran aplicar a los compuestos amoniacales. Sin embargo, los resultados fueron decepcionantes.

---

[1] VSEPR. Del inglés *valence-shell electron-pair repulsion.*

[2] VB. Del inglés *valence-bond.*

[3] MO. Del inglés *molecular orbital.*

Tabla 2.1. Cloruros amoniacales de cobalto (datos aportados por Blomstrand, Jørgensen y Werner)

Fórmula	Conductividad	N.º de iones Cl^- precipitados
$CoCl_3 \cdot 6NH_3$	Alta	3
$CoCl_3 \cdot 5NH_3$	Media	2
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	Baja	1
$IrCl_3 \cdot 3NH_3$	Cero	0

Observa los datos clásicos para los cloruros amoniacales de cobalto que s enumeran en la Tabla 2.1.

Las fórmulas que se utilizaban en las últimas décadas del siglo XIX indica- ban la relación molar amoníaco:cobalto pero dejaban a la imaginación l naturaleza de su enlace. (El compuesto con una relación 3:1 amoníaco:cobalt resultó difícil de preparar. En su lugar se utilizó el compuesto de iridio corres- pondiente.) Las conductividades de disoluciones de estos compuestos daba una medida cualitativa. La conductividad empezaba a considerarse como un medida del número de iones que se producen en disolución. El número d iones cloruro que precipitan cuando se adiciona una solución acuosa de ni- trato de plata se refiere a la reacción que se representa en la Ecuación (2.1



$$AgNO_3(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s) + NO_3^-(aq) \qquad (2.1$$

¿Cómo se podían explicar ahora tales datos? Más importante desde u punto de vista histórico, ¿cómo explicaron tales datos los químicos de final de la década de 1860 que habían estudiado las ideas tan acertadas de l química orgánica? Como se muestra en la Figura 2.1, para entonces parecí haberse establecido plenamente que todos los elementos tienen una valencia, veces llamada *capacidad de combinación*, que tiene un valor único fijo. Ademá muchos investigadores habían descubierto que los compuestos orgánicos s podían representar por largas cadenas de átomos de carbono, compuestas p radicales y grupos de varios tipos que también parecían tener valencias fija Por ejemplo, el hexano, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$, con su caden de seis átomos de carbono, podría representarse por dos grupos metilo mon valentes ($CH_3—$) en los extremos y con cuatro grupos metileno divalent ($—CH_2—$) en el centro. El alcohol corriente de cereal, de composición C_2H_6O estaba compuesto por grupos etilo ($C_2H_5—$) e hidroxilo (—OH) que dan u fórmula estructural $C_2H_5—OH$. El alcohol de madera, CH_4O, que se repr senta análogamente como $CH_3—OH$, está compuesto por grupos metilo hidroxilo.

Teoría de la concatenación de Blomstrand-Jørgensen

Christian Wilhelm Blomstrand formuló por primera vez en 1869 su teoría la concatenación para justificar los cloruros amoniacales de cobalto y o

serie de compuestos amoniacales. Blomstrand, sabiendo que la valencia del cobalto era 3, concatenó simultáneamente a los átomos de cobalto, grupos de moléculas de amoníaco «divalentes» y cloruros monovalentes para hacer una representación de $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ similar a la que se muestra en la Figura 2.2*a*. (En realidad, basándose en medidas de densidades de vapor, Blomstrand representó inicialmente el compuesto como un dímero.) Esta era una estructura perfectamente razonable en base a las ideas vigentes en la época. Propuso que el amoníaco «divalente» era válido si se ve al cloruro de amonio como $H—NH_3—Cl$, se compensaba la valencia 3 del cobalto, los átomos de nitrógeno estaban concatenados igual que lo estaban los de carbono en los compuestos orgánicos, y los tres cloruros monovalentes estaban lo suficientemente separados del átomo de cobalto como para poder precipitar al añadir una disolución acuosa de cloruro de plata.

En 1884, Sophus Mads Jørgensen, un discípulo de Blomstrand, propuso algunas correcciones a las representaciones de su maestro. En primer lugar, descubrió nuevas pruebas que indicaban que estos compuestos eran monómeros. En segundo lugar, modificó la distancia entre los grupos cloruro y el cobalto para justificar las velocidades a las que precipitaban los diferentes cloruros. El primer cloruro precipitaba mucho más rápidamente que los otros,

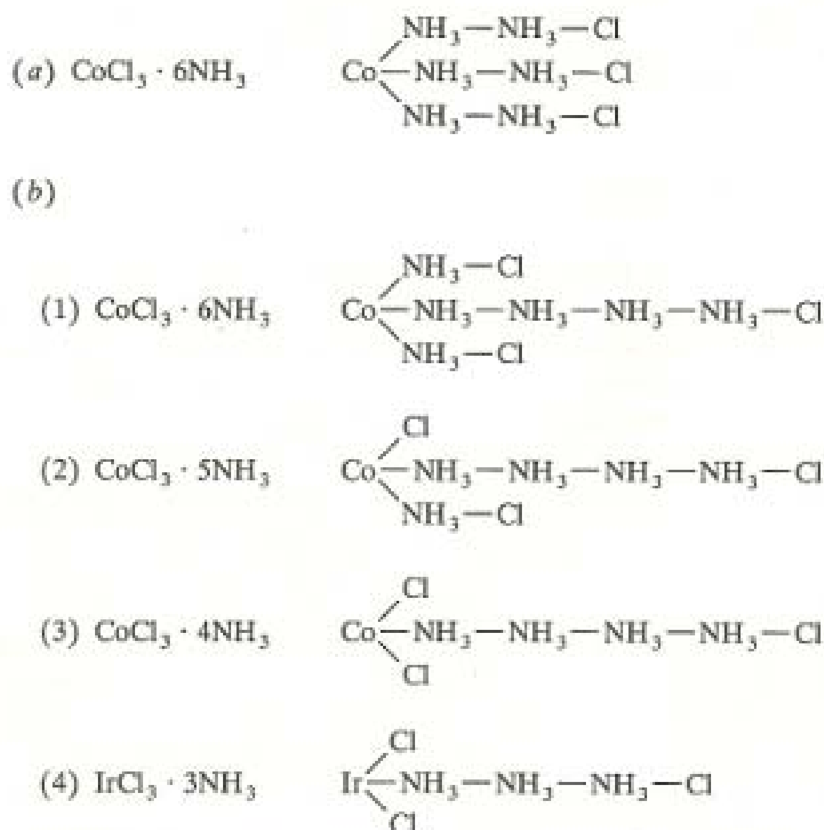


Figura 2.2. Representaciones de cloruros amoniacales de cobalto de Blomstrand y Jørgensen: (*a*) Representación de Blomstrand de $CoCl_3 \cdot 6NH_3$; (*b*) Representación de Jørgensen de cuatro miembros de la serie con un compuesto en el que el iridio sustituye al cobalto (4). [Adaptado de la Ref. 1, pág. 6.]

por lo que le situó más lejos y, por tanto, menos sometido a la acción del átomo de cobalto. Sus diagramas de los tres primeros cloruros amoniacales de cobalto se muestran en la Figura 2.2*b*. Fíjate en que en el segundo compuesto, hay un cloruro unido directamente al cobalto y, por eso, Jørgensen supuso que no estaba disponible para precipitar con nitrato de plata. En el tercer compuesto hay dos cloruros semejantes. Estas correcciones mejoraron considerablemente la teoría de la concatenación, pero no respondía a numerosas preguntas. Por ejemplo, ¿por qué había solamente seis moléculas de amoníaco? ¿Por qué no ocho o diez? ¿Por qué no se veían moléculas de amoníaco químicamente diferentes dependiendo de la posición que ocuparan en la cadena? Sin embargo, en conjunto parecía que la teoría de Blomstrand-Jørgensen sobre los compuestos amoniacales de cobalto iba por el camino correcto.

¿Pero había un compuesto con tres amoníacos solamente? Como se ve en la Figura 2.2*b*(4), la teoría de la concatenación decía que podría existir y, además, que tendría un cloruro ionizable. Pero este compuesto en concreto no se había obtenido. Jørgensen se puso a prepararlo para probar su versión de la teoría de la concatenación. A pesar de sus numerosos intentos, este excelente químico preparativo no pudo conseguir el compuesto de cobalto deseado. Sin embargo, logró obtener, después de mucho tiempo y esfuerzo un compuesto análogo, el cloruro amoniacal de iridio. Desafortunadamente, descubrió que era un compuesto neutro sin cloruros ionizables. Paradójicamente, la teoría de la concatenación estaba en duda gracias a los numerosos resultados de uno de sus principales defensores.

Teoría de la coordinación de Werner

Alfred Werner, un químico suizo-alemán, se estaba decidiendo entre la química orgánica y la química inorgánica. Sus primeras contribuciones (estereoquímica o disposición espacial de los átomos en compuestos de nitrógeno) estaban dentro de la orgánica, pero en esos días estaban surgiendo muchas preguntas interesantes de inorgánica, por lo que decidió que ese era el área en el que quería trabajar. Observó que los químicos inorgánicos tenían dificultades para explicar los compuestos de coordinación, y sabía que las ideas establecidas en química orgánica les llevaban a un callejón sin salida. En 1892, cuando Werner tenía solamente veintiséis años de edad, le llegó en un sueño su teoría de la coordinación. Se despertó y empezó a escribirla, y a las cinco en punto de la mañana estaba prácticamente terminada. Pero su nueva teoría rompía con las tradiciones anteriores, y lo principal era que no tenía pruebas experimentales que apoyaran sus ideas. Jørgensen, Blomstrand y otros consideraban a Werner un joven impulsivo y a su teoría una atrevida ficción. Werner dedicó el resto de su vida a dirigir una investigación sistemática y meticulosa, para demostrar que su intuición era correcta.

Werner determinó que la idea de una única valencia fija no se podía aplicar al cobalto ni a otros metales parecidos. Trabajando con compuestos amoniacales de cobalto y otras series relacionadas de cromo y platino propuso que, en lugar de eso, dichos metales tenían dos tipos de valencia, una valencia

primaria (*hauptvalenz*) y una valencia secundaria (*nebenvalenz*). La valencia primaria o ionizable corresponde a lo que hoy llamamos *estado de oxidación*. El cobalto tiene un estado de +3. La valencia secundaria se denomina generalmente *número de coordinación*. Para el cobalto este número es 6. Werner afirmaba que esta valencia secundaria se dirigía hacia posiciones geométricas fijas en el espacio.

En la Figura 2.3 se muestran las primeras ideas de Werner acerca del enlace en los compuestos amoniacales de cobalto. El decía que el cobalto debía compensar simultáneamente sus dos valencias, la primaria y la secundaria. Las líneas continuas indican los grupos que compensan la valencia primaria, mientras que las líneas discontinuas, dirigidas siempre hacia las mismas posiciones fijas en el espacio, indican los que compensan la valencia secundaria. En el primer compuesto (1), todos los cloruros compensan únicamente la valencia

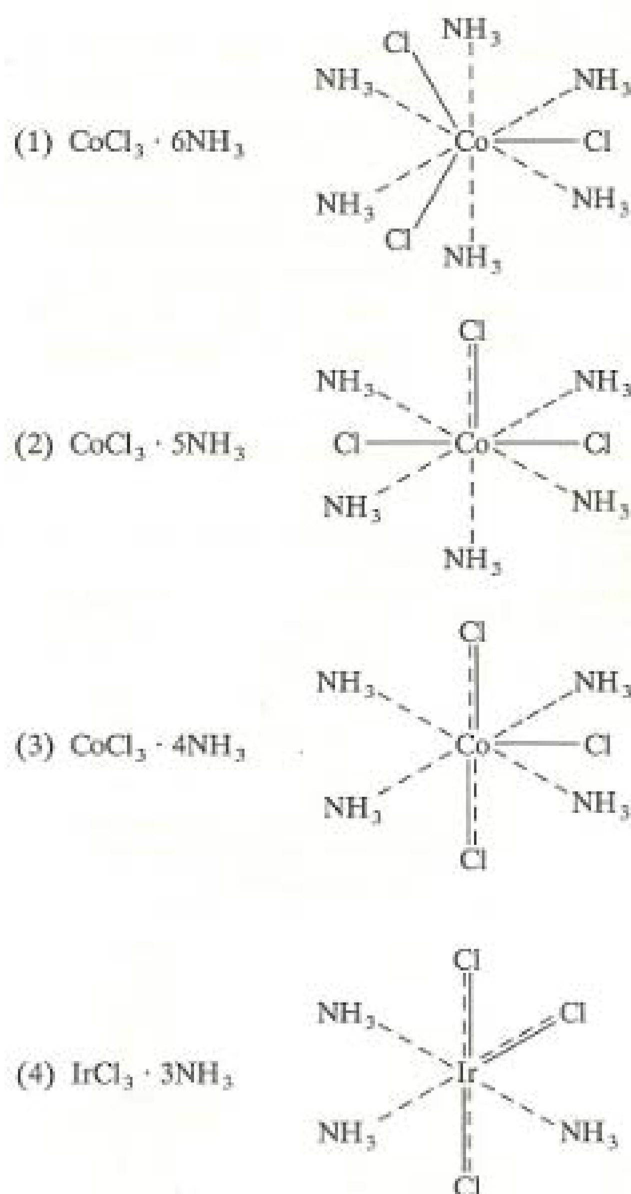


Figura 2.3. Representación de Werner de cloruros amoniacales de cobalto. Las líneas continuas señalan los grupos que compensan la valencia primaria o el estado de oxidación (+3) del cobalto, mientras que las líneas discontinuas indican los grupos que compensan la valencia secundaria o el número de coordinación (6). La valencia secundaria presenta una posición fija en el espacio. [Adaptado de la Ref. 1, página 7.]

primaria, mientras que los amoníacos compensan la secundaria. En el segundo compuesto (2), un cloruro tiene una doble función y ayuda a compensar ambas valencias. El cloruro que compensa la valencia secundaria (y está directamente unido al ion Co^{3+}) no puede precipitar con nitrato de plata. El tercer compuesto (3), tiene dos cloruros con doble función y sólo uno disponible para precipitar. El cuarto compuesto (4), de acuerdo con Werner, sería un compuesto neutro sin cloruros ionizables. Eso era exactamente lo que Jørgensen había observado en el compuesto de iridio.

Inmediatamente después Werner empezó a trabajar en la geometría de la valencia secundaria (o el número de coordinación). Como se observa en la Tabla 2.2, los seis amoníacos que rodean al átomo o ion metálico central podrían adoptar una de las tres geometrías habituales, plano hexagonal, prisma trigonal y octaédrica. En la tabla se compara la información acerca del número de isómeros predicho y el real para diversos compuestos de coordinación.

Hay pocos comentarios que se puedan hacer acerca de la información que se recoge en esta tabla antes de que se discuta el significado de los datos. Fíjate primero en los símbolos, en los compuestos M representa el metal central y A y B los diversos ligandos. Para cada isómero, los números entre paréntesis indican las posiciones relativas de los ligandos B. Los *isómeros* se definen aquí como compuestos que tienen el mismo número y tipo de enlaces químicos pero que difieren en la disposición espacial de esos enlaces. (En el Capítulo 3 se realiza una discusión más detallada de los isómeros.) El número de isómeros predicho se refiere al número de disposiciones geométricas en el

Tabla 2.2. Número real de isómeros frente al predicho en las tres geometrías diferentes para un número de coordinación 6. [Ref. 2]

	Plano hexagonal	**Prisma trigonal**	**Octaédrica**	
	1, 2, 3, 4, 5, 6 alrededor de M	1, 2, 3 (cara superior), 4, 5, 6 (cara inferior), M	1 a 6 alrededor de M	
Fórmula	**N.° de isómeros predicho (los números entre paréntesis indican la posición de los ligandos B)**			**N.° real de isómeros**
MA_5B	Uno	Uno	Uno	Uno
MA_4B_2	Tres	Tres	Dos	Dos
	(1, 2)	(1, 2)	(1, 2)	
	(1, 3)	(1, 4)	(1, 6)	
	(1, 4)	(1, 6)		
MA_3B_3	Tres	Tres	Dos	Dos
	(1, 2, 3)	(1, 2, 3)	(1, 2, 3)	
	(1, 2, 4)	(1, 2, 4)	(1, 2, 6)	
	(1, 3, 5)	(1, 2, 6)		

espacio que son posibles teóricamente. Por ejemplo, en el caso MA_5B octaédrico, sólo hay una geometría posible aunque hay muchas formas de representarla. La Figura 2.4*a* muestra tres formas equivalentes de representar cada isómero. En cada caso, la misma configuración simplemente tiene diferentes orientaciones espaciales de forma que, un ligando B ocupa cualquiera de las posiciones axiales o cualquier posición ecuatorial. En otras palabras, las seis posiciones octaédricas son equivalentes y no importa la posición que ocupe el ligando B. La Figura 2.4*b* muestra tres posibles configuraciones equivalentes para el primer isómero MA_4B_2, mientras que en la Figura 2.4*c* se observa el mismo número para el segundo isómero.

Ahora podemos analizar los datos de la Tabla 2.2. En el caso MA_5B, en la actualidad se puede preparar experimentalmente un único isómero, lo que es coherente con las tres geometrías propuestas. Sin embargo, Werner sólo pudo preparar dos isómeros para el compuesto MA_4B_2. En el caso de una geometría octaédrica, el número real de isómeros y el teórico coinciden, pero en los casos plano hexagonal y prisma trigonal, teóricamente son posibles tres isómeros. Aceptando que Werner no olvidó ningún isómero, los datos indican que la geometría de las «posiciones fijas en el espacio» de los seis ligandos es octaédrica. Para el caso MA_3B_3, el mismo tipo de análisis conduce a un resultado semejante. Unicamente la configuración octaédrica tiene un número de isómeros igual a los que se pueden preparar en realidad.

A partir de esos resultados (obtenidos al analizar muchas series de compuestos de coordinación) Werner fue capaz de predecir que se tendrían que obtener dos isómeros para el compuesto $CoCl_3 \cdot 4NH_3$. Estos eran difíciles de preparar, pero finalmente en 1907 Werner lo consiguió. Descubrió dos

(*a*) MA_5B



(*b*) MA_4B_2 (isómero 1)



(*c*) MA_4B_2 (isómero 2)

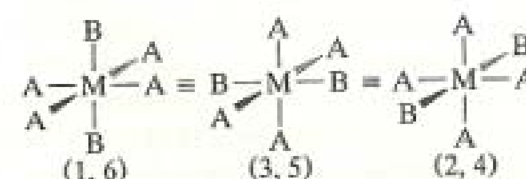


Figura 2.4. Configuraciones equivalentes de algunos isómeros octaédricos.

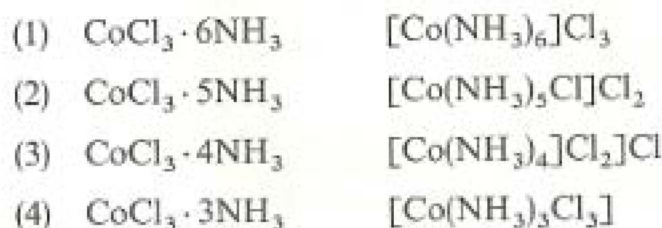
isómeros, uno verde claro y otro de color violeta intenso. Ahora bien, a pesar de que todo esto podría ser considerado como una evidencia «negativa» (lo contrario de una prueba concluyente) por un filósofo de ciencia (era la *ausencia* de un isómero lo que constituía la evidencia), la teoría de la coordinación iba siendo cada vez más convincente. La prueba positiva de la teoría de Werner se discutirá en el próximo capítulo (págs. 48-49) cuando se estudie la actividad óptica de los compuestos de coordinación. Sin embargo, la prueba «negativa» fue suficiente para Jørgensen. En 1907 dejó de oponerse a la «audaz» teoría de la coordinación de Werner.

Todo esto demostró, como tantas otras veces en el caso de la ciencia, que en ocasiones necesitamos correr riesgos. Algunas veces deberíamos seguir nuestra intuición, o como en el caso de Werner su sueño, y defender una nueva forma de pensar aunque no muy firme con objeto de realizar un avance auténticamente revolucionario.

Blomstrand y Jørgensen intentaron aplicar las ideas de la química orgánica para justificar los nuevos compuestos de coordinación. Y con ello, aunque siempre se podría discutir, disminuyeron el avance de la comprensión de esta rama de la química. El secreto está, por supuesto, en saber cuándo hay que aplicar las ideas establecidas y cuándo hay que separarse de ellas. Werner eligió la segunda opción y, veinte años después, en 1913, recibió el Premio Nobel de química.

2.3. VISION ACTUAL DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION

Las fórmulas actuales de los compuestos de coordinación se escriben de manera que se vea claramente los grupos que forman parte de la esfera de coordinación y los que no. Como se indicó en la introducción de este capítulo, el átomo o ion metálico y los ligandos coordinados a él se incluyen entre corchetes. Por tanto, los cloruros amoniacales de cobalto se pueden representar como sigue:



(1)	$CoCl_3 \cdot 6NH_3$	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$
(2)	$CoCl_3 \cdot 5NH_3$	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
(3)	$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	$[Co(NH_3)_4]Cl_2]Cl$
(4)	$CoCl_3 \cdot 3NH_3$	$[Co(NH_3)_3Cl_3]$

Las moléculas de amoníaco y los iones cloruro que se incluyen entre corchetes, compensan el número de coordinación del cobalto. Los cloruros que forman parte de la esfera de coordinación desempeñan una doble función, ya que además ayudan a compensar el estado de oxidación +3 del cobalto. Los cloruros que están situados fuera de los corchetes, a veces denominados *contraiones*, solamente compensan el estado de oxidación. Estos son los únicos cloruros iónicos que pueden precipitar con nitrato de plata. Por ejemplo, si se

disuelve en agua el compuesto (2) y se añaden acuoiones plata, la reacción que tiene lugar se podría representar mediante la Ecuación (2.2):



$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2(s) + 2Ag^+(aq) \rightarrow 2AgCl(s) + [Co(NH_3)_5Cl]^{+2}(aq) \quad (2.2)$$

Aunque el tema más frecuente de su programa de investigación fueron los compuestos de cobalto, Werner y sus colaboradores trabajaron también con otros metales. Considera, como un ejemplo, la siguiente serie de compuestos amoniacales de platino que se formulan según la nomenclatura actual. Fíjate que en este caso la serie incluye además aniones complejos. Los contraiones en los últimos ejemplos, compuestos (6) y (7), son cationes potasio:

(1) $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$
(2) $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$
(3) $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$
(4) $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$
(5) $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$
(6) $K[Pt(NH_3)Cl_5]$
(7) $K_2[PtCl_6]$

También se investigaron complejos de cromo. En 1901, Werner utilizó los resultados obtenidos en las determinaciones de pesos moleculares y conductividades, para proponer que los dos compuestos conocidos de fórmula $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ se podrían representar como $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ violeta y $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ verde esmeralda.

Verdaderamente, el amoníaco ha sido uno de los ligandos más importantes, al haber sido estudiado ampliamente por Werner. Se considera un ligando *monodentado* que se define como aquel que sólo cede un par de electrones al átomo o ion metálico. La palabra *monodentado* proviene del griego *monos* y del latín *dentis* y, como es de esperar, literalmente quiere decir «un diente». Un ligando monodentado, por tanto, sólo tiene un par de electrones con el que «unirse» al metal. En la Tabla 2.3 se muestran algunos ligandos monodentados comunes. (La nomenclatura utilizada para estos ligandos se discutirá en la sección siguiente.) Lógicamente, también hay ligandos bidentados, tridentados y, en general, polidentados. En la Tabla 2.3 se muestran además algunos ligandos polidentados comunes. Entre paréntesis se da el número de átomos dadores de estos ligandos. Por ejemplo, para la etilenodiamina es 2.

La etilenodiamina, que se puede ver en la Figura 2.5, ha sido un ligando bidentado muy importante en el trabajo tanto de Werner como de Jørgensen. Observa que los dos átomos de nitrógeno de este compuesto tienen un único par de electrones que puede ceder al metal. Observa también que, cuando ambos pares de electrones interaccionan con el mismo metal, resulta una configuración que más bien parece un cangrejo agarrando a su víctima. Los ligandos polidentados que forman uno o más anillos con un átomo metálico

Tabla 2.3. Ligandos monodentados, polidentados, puente y ambidentados comunes

	Ligandos que generalmente son monodentados		
F^-	fluoro		
Br^-	bromo		
I^-	yodo		
CO_3^{2-}	carbonato		
NO_3^-	nitrato		
SO_3^{2-}	sulfito		
$S_2O_3^{2-}$	tiosulfato		
SO_4^{2-}	sulfato	Ligandos puente comunes	
CO	carbonilo	Ligandos puente comunes	
Cl^-	cloro	Ligandos puente comunes	
O^{2-}	oxo	Ligandos puente comunes	
O_2^{2-}	peroxo	Ligandos puente comunes	
OH^-	hidroxo	Ligandos puente comunes	
NH_2^-	amido	Ligandos puente comunes	
CN^-	ciano	Ligandos puente comunes	Ligandos ambidentados
SCN^-	tiocianato	Ligandos puente comunes	Ligandos ambidentados
NO_2^-	nitro	Ligandos puente comunes	
H_2O	acuo		
NH_3	amino		
CH_3NH_2	metilamina		
$P(C_6H_5)_3$	trifenilfosfina		
$As(C_6H_5)_3$	trifenilarsina		
N_2	dinitrógeno		
O_2	dioxígeno		
NO	nitrosilo		
C_2H_4	etileno		
C_5H_5N piridina			
	Ligandos polidentados		
$NH_2CH_2CH_2H_2$	etilenodiamina (en)		(2)
$CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}\overset{(-)}{C}H\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3$	acetilacetonato (acac)		(2)
$C_2O_4^{2-}$	oxalato (ox)		(2)
$NH_2CH_2COO^-$	glicinato (gli)		(2)
$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$	dietilenotriamina (dien)		(3)
$N(CH_2COO)_3^{3-}$	nitrilotriacetato (NTA)		(4)
$(OOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COO)_2^{4-}$	etilenodiamina-tetracetato (EDTA)		(6)

de esta forma, se llaman *quelatos* o *agentes quelantes*, término que deriva del griego *chele*, y que significa «pinza». Por cierto, si has estudiado química orgánica, te sorprenderá el nombre de etilenodiamina. Los químicos orgánicos actuales podrían llamar a este compuesto 1,2-diaminoetano, pero el término antiguo que utiliza el radical etileno —C_2H_4— parece ser una constante en la nomenclatura de la química de coordinación.

En la Tabla 2.3 se presentan otros dos tipos de ligandos habituales que se mencionarán aquí brevemente. En primer lugar están los *ligandos puente*, que

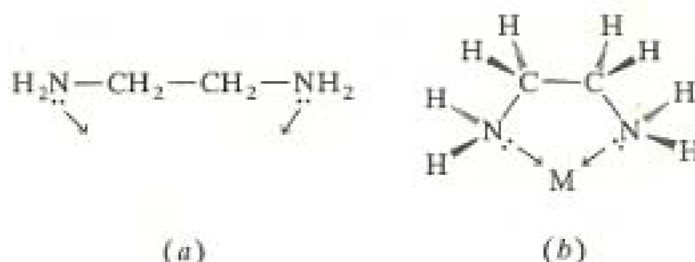


Figura 2.5. El ligando bidentado etilenodiamina.

se definen como aquellos que contienen dos pares de electrones que ceden simultáneamente a dos átomos metálicos. La interacción entre estos ligandos y los átomos de metal se puede representar como M ← :L: → M. Ligandos de tipo puente pueden ser amida (NH_2^-), carbonilo (CO), cloruro (Cl^-), cianuro (CN^-), hidróxido (OH^-), nitrito (NO_2^-), óxido (O^{2-}), peróxido (O_2^{2-}), sulfato (SO_4^{2-}) y tiocianato (SCN^-). Werner obtuvo numerosos compuestos de cobalto con amoníaco o etilenodiamina y este tipo de ligandos. El segundo tipo de ligandos lo constituyen los *ligandos ambidentados*. Son ligandos que, dependiendo de las condiciones y del metal implicado, pueden ceder al átomo metálico el par de electrones de uno de sus dos átomos donadores. Este tipo de ligandos se puede representar como :AB:, y pueden formar uno de estos dos enlaces covalentes coordinados posibles con un átomo metálico, bien M ← :AB: o :AB: → M. Ligandos ambidentados comunes son cianuro, tiocianato y nitrito.

2.4. INTRODUCCION A LA NOMENCLATURA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION

La nomenclatura de los compuestos de coordinación se introducirá en dos secciones. Aquí consideramos las bases de los nombres de los ligandos (incluyendo polidentados, ambidentados y puente) que encontramos en compuestos de coordinación sencillos tanto neutros como iónicos. En el Capítulo 3 estudiaremos la nomenclatura de los compuestos que tienen distintos isómeros.

En la Tabla 2.4 se dan algunas reglas para nombrar ligandos y compuestos de coordinación sencillos. Fíjate en que para nombrar los ligandos aniónicos se suprime el sufijo, como por ejemplo *-ido* de óxido e hidróxido, y así sucesivamente, y se sustituye por *-o*. De acuerdo con esto, fluoruro pasa a ser fluoro, y así sucesivamente. (Como es frecuente en nomenclatura, hay algunas excepciones; por ejemplo, el ligando ambidentado nitrito si se coordina por el átomo de nitrógeno, pasa a ser nitro.) Los pocos ligandos positivos que hay, se nombran añadiendo el sufijo *-io* a la raíz del nombre. Los nombres de los ligandos neutros no se modifican en general, pero hay algunos ligandos comunes que tienen nombres especiales. Por ejemplo, agua se dice acuo, amoníaco se nombra amino, monóxido de carbono es carbonilo y óxido de nitrógeno(II) es nitrosilo. Oxígeno y nitrógeno molecular se denominan dioxígeno y dinitrógeno, respectivamente.

Tabla 2.4. Reglas de nomenclatura para compuestos de coordinación sencillos

Ligandos

1. Los ligandos aniónicos terminan en *-o*.

F^-	fluoro	NO_2^-	nitro	SO_3^{2-}	sulfito	OH^-	hidroxo
Cl^-	cloro	ONO^-	nitrito	SO_4^{2-}	sulfato	CN^-	ciano
Br^-	bromo	NO_3^-	nitrato	$S_2O_3^{2-}$	tiosulfato	NC^-	isociano
I^-	yodo	CO_3^{2-}	carbonato	ClO_3^-	clorato	SCN^-	tiocianato
O^{2-}	oxo	$C_2O_4^{2-}$	oxalato	CH_3COO^-	acetato	NCS^-	isotiocianato

2. Los ligandos neutros se nombran como moléculas neutras.

C_2H_4	etileno	$(C_6H_5)_3P$	trifenilfosfina
$NH_2CH_2CH_2NH_2$	etilenodiamina	CH_3NH_2	metilamina

3. Cuatro ligandos neutros tienen nombres especiales.

H_2O	acuo	NH_3	amino	CO	carbonilo	NO	nitrosilo

4. Los ligandos catiónicos terminan en *-io*.

   $NH_2NH_3^+$ hidracinio

5. Los ligandos ambientados se indican:

   a) Utilizando nombres especiales para las dos formas, por ejemplo, nitro y nitrito para $—NO_2^-$ y $—ONO^-$

   b) Escribiendo el símbolo del átomo que se coordina delante del nombre del ligando, por ejemplo, *S*-tiocianato y *N*-tiocianato para —SCN y —NCS.

6. Los ligandos puente se indican colocando μ- antes del nombre del ligando.

Compuestos de coordinación sencillos

1. Se nombra en primer lugar el anión y a continuación el catión.
2. Relación de los lingados por orden alfabético.
3. Se indica el número (2, 3, 4, 5, 6) de cada tipo de ligando mediante:

   a) Los prefijos *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, *hexa-* para:
   (1) Todos los ligandos monoatómicos
   (2) Ligandos poliatómicos con nombres cortos
   (3) Ligandos neutros con nombres especiales

   b) Los prefijos *bis-*, *tris-*, *tetrakis-*, *pentakis-*, *hexakis-* para:
   (1) Ligandos cuyo nombre contiene un prefijo del primer tipo (*di-*, *tri-*, etc.)
   (2) Ligandos neutros sin nombres especiales
   (3) Ligandos iónicos con nombres particularmente largos

4. Si el anión es complejo, se añade el sufijo *-ato* al nombre del metal. (A veces se elimina el sufijo *-io* u otro del nombre habitual antes de añadir el sufijo *-ato*. Para algunos metales como cobre, hierro, oro y plata se utiliza la procedencia latina y se denominan cuprato, ferrato, aurato y argentato, respectivamente.)
5. Se escribe el estado de oxidación en números romanos y entre paréntesis después del metal central.

Para nombrar un compuesto de coordinación, en primer lugar se nombra el anión y a continuación el catión (igual que las sales habituales, como por ejemplo, cloruro de sodio y nitrato de amonio). En un complejo dado, se nombran en primer lugar los ligandos por orden alfabético y a continuación se nombra el metal. (Fíjate en que al escribir las fórmulas de los compuestos de coordinación se sigue el orden inverso, ya que el símbolo del metal precede a las fórmulas de los ligandos.) El estado de oxidación del metal se indica con números romanos entre paréntesis y después del nombre. Si el complejo es un anión, se añade el sufijo *-ato* al nombre del metal. A veces se suprime del nombre del metal el sufijo *-o* u otro antes de añadir el sufijo *-ato*. Por ejemplo, cromo pasa a ser cromato, manganeso pasa a ser manganato y molibdeno pasa a ser molibdato. Algunos metales como cobre, hierro, oro y plata, conservan el tronco latino del metal y pasan a ser cuprato, ferrato, aurato y argentato cuando forman parte de complejos aniónicos.

El número de ligandos se indica con el prefijo adecuado que se da en la tabla. Fíjate en que hay dos tipos de prefijos, uno (*di-*, *tri-*, *tetra-*, etc.) para iones monoatómicos, iones poliatómicos con nombres cortos, o ligandos neutros especiales que se señalan arriba en la tabla, y un segundo tipo (*bis-*, *tris-*, *tetrakis*, etc.) para ligandos que ya contienen un prefijo de la primera lista, por ejemplo, etilenodiamina o trifenilfosfina, o para ligandos que se escriben generalmente entre paréntesis. La utilización de paréntesis no es tan sistemática en la práctica como cabría esperar. Generalmente, se incluyen entre paréntesis ligandos neutros sin nombres especiales y ligandos iónicos con nombres muy largos. Así, por ejemplo, acetilacetonato se incluye generalmente entre paréntesis mientras que oxalato no.

Hay dos formas de nombrar los ligandos ambidentados. Una es utilizar un nombre diferente dependiendo del átomo que cede el par de electrones al metal. La segunda es poner el símbolo del átomo dador delante del nombre del ligando. Así, —SCN se puede denominar tiocianato o *S*-tiocianato, mientras que —NCS podría ser isotiocianato o *N*-tiocianato. Sin embargo, $—NO_2^-$ y —ONO, siempre se denominan nitro y nitrito respectivamente.

Los ligandos puente se nombran anteponiendo la letra griega μ al nombre del ligando. Así, un ligando puente hidróxido (OH^-), amida (NH_2^-) o peróxido (O_2^{2-}) pasan a ser μ-hidroxo, μ-amido o μ-peroxo, respectivamente. Si hay más de un ligando puente, se coloca después de μ el prefijo que indica el número de estos ligandos. Por ejemplo, si hay dos ligandos cloruro puente, se indican como μ-dicloro. Si hay más de un ligando puente distinto, se indican en orden alfabético.

La mejor forma de comprender la Tabla 2.4 y la explicación anterior es mediante una serie de ejemplos. En primer lugar veremos cómo se nombran los compuestos a partir de su fórmula.

Ejemplo 1. Nombra el compuesto $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$.

Empezamos nombrando el anión cloruro. A continuación nombramos el catión complejo. Los ligandos se nombran en orden alfabético, primero amino

y posteriormente cloro. Hay cuatro amoníacos y dos cloruros, por lo que se utilizan los prefijos *tetra-* y *di-*. El estado de oxidación del cobalto se determina haciendo el balance de cargas de la siguiente forma. La carga neta del catión complejo tiene que ser +1 para compensar la carga −1 del anión cloruro. Como hay dos cloruros con carga −1 en la esfera de coordinación, la del cobalto debe ser +3 para que la carga neta del catión sea +1. Teniendo todo esto en cuenta, el nombre completo del compuesto es

cloruro de tetraminodiclorocobalto(III)

Ejemplo 2. Nombra el compuesto $(NH_4)_2[Pt(NCS)_6]$.

Este compuesto esta formado por un anión complejo de platino y por el ion amonio, NH_4^+, como catión. Debido a que el ligando está escrito con el símbolo N en primer lugar, sabemos que es la forma isotiocianato (u, otra alternativa, *N*-tiocianato) del ligando ambidentado. Hay seis ligandos iguales, por lo que utilizamos el prefijo *hexa-*. El anión tiene que tener una carga neta de −2 para compensar las dos +1 de los cationes amonio. Como el ion tiocianato tiene carga −1, el estado de oxidación del platino tiene que ser +4 para que la carga neta del anión sea −2. Como el platino forma parte de un anión complejo, se elimina su sufijo *-o* y se sustituye por *-ato*. De acuerdo con esto, el nombre completo del compuesto es

hexaisotiocianatoplatinato(IV) de amonio

Ejemplo 3. Nombra el compuesto $[Cu(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2]SO_4$.

De nuevo tenemos un catión complejo, como en el Ejemplo 1. El ligando es etilenodiamina, que a menudo se abrevia como en, por lo que la fórmula de este compuesto generalmente se reduce a $[Cu(en)_2]SO_4$. Hay dos ligandos etilenodiamina, pero como es un ligando neutro con *di-* incluido en su nombre, se utiliza el prefijo *bis-*. El estado de oxidación del cobre será igual a la carga neta del catión complejo (ya que los ligandos son neutros). Dicha carga tiene que ser +2 para compensar la carga −2 del ion sulfato. El nombre completo de este compuesto es

sulfato de bis(etilenodiamina)cobre(II)

Ejemplo 4. Nombra el compuesto $[Ag(CH_3NH_2)_2][Mn(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$.

En este caso, tanto el anión como el catión son complejos. Empezamos por el anión, los dos ligandos acuo (agua) en orden alfabético van delante de los dos ligandos oxalato. Manganeso pasa a ser manganato porque este metal forma parte de un anión complejo. En el catión, hay dos ligandos metilamina que se indican con el prefijo *bis-*. Los estados de oxidación tendrán valores con los

que la relación anión catión sea 1:1. Podrían ser Ag(I)/Mn(III), Ag(II)/Mn(II), o valores similares para los que, como en este caso, la suma de los estados de oxidación sea de 4. Teniendo en cuenta la química de la plata y del manganeso, el valor más apropiado es el primero. (Con el tiempo, cuando estés lo suficientemente familiarizado con los estados de oxidación habituales de los metales de transición, no necesitarás discutir estos aspectos.) El nombre completo de este compuesto es

diacuodioxalatomanganato(III) de bis(metilamina)plata(I)

Ejemplo 5. Nombra el compuesto $[(NH_3)_4Co{<}(OH)_3{>}Co(NH_3)_4](NO_3)_3$.

Este es nuestro primer ejemplo de un compuesto con ligandos puente. Hay tres hidróxidos puente entre los dos iones cobalto. Nombramos estos compuestos de izquierda a derecha y recordando poner una μ delante de los ligandos puente. Los estados de oxidación de los metales podrían ser (III) y (III) o (II) y (IV) o (I) y (V) o alguna combinación cuya suma sea igual a 6, pero después de nuestra breve exposición acerca de la química del cobalto, probablemente podrías elegir (y de forma correcta) la primera opción. El nombre completo de este compuesto es

nitrato de tetraminocobalto(III)-μ-trihidroxotetraminocobalto(III)

Ahora vamos a trabajar con algunos ejemplos de compuestos de coordinación en los que, a partir del nombre, trataremos de establecer su fórmula correcta. Las reglas para escribir estas fórmulas, al igual que para todos los compuestos químicos, estan determinadas por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC)[4]. Las reglas de la IUPAC que se refieren al orden en el que se deben escribir las fórmulas de los ligandos en un compuesto de coordinación, son excesivamente complicadas y, generalmente, no se tratan en un libro de texto de este nivel. En su lugar, vamos a utilizar un método simplificado (pero no correcto desde el punto de vista oficial), escribiremos las fórmulas de los ligandos de los compuestos de coordinación en el mismo orden en el que se nombran, que es, en orden alfabético de la primera letra del nombre del ligando.

Ejemplo 6. Escribe la fórmula del compuesto cloruro de (acetilacetonato)tetracuocobalto(II).

La fórmula del ligando bidentado acetilacetonato se da en la Tabla 2.3, pero este anión de carga −1 se abrevia generalmente como acac. El acac y las

[4] Del inglés *international unión of pure and applied chemistry.*

cuatro moléculas de agua constituyen la esfera de coordinación y junto con el catión cobalto(II) se incluyen entre corchetes. La carga neta del catión complejo es +1 (porque la del acac es −1) por lo que se necesita un contra-anión cloruro. La fórmula del compuesto sería



$$[Co(acac)(H_2O)_4]Cl$$

Ejemplo 7. Escribe la fórmula del compuesto fosfato de triaminocloro(etileno)nitroplatino(IV).

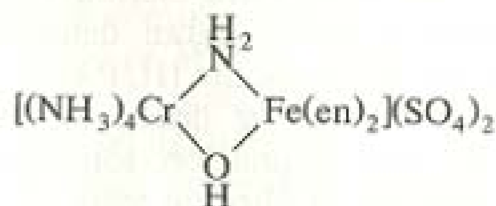
Este compuesto tiene cuatro tipos diferentes de ligandos en la esfera de coordinación: NH_3, Cl^-, C_2H_4 y NO_2^- (enlazado por el nitrógeno). La única dificultad real para construir esta fórmula es la de entender cuántos cationes y aniones tiene que haber. El catión tiene una carga neta de +2 y el anión de −3. Por tanto, tiene que haber tres cationes y dos aniones para asegurar la electroneutralidad. La fórmula de este compuesto es



$$[Pt(NH_3)_3Cl(C_2H_4)NO_2]_3(PO_4)_2$$

Ejemplo 8. Escribe la fórmula de sulfato de tetraminocromo(III)-μ-amido-μ-hidroxobis(etilenodiamina)hierro(III).

OH^- y NH_2^- son ligandos puente entre los cationes hierro y cobalto. La carga total de este catión tan grande es +4 (+6 de los dos cationes +3 y −2 de los dos aniones −1). Por tanto, tiene que haber dos sulfatos −2 en la fórmula que se muestra a continuación.



RESUMEN

Los compuestos de coordinación se caracterizan por presentar una esfera de coordinación, generalmente de cuatro o seis ligandos, que rodea a un átomo o ion metálico. En este capítulo se inicia una investigación sistemática de la química de coordinación, haciendo una perspectiva histórica, introduciendo algunos ligandos frecuentes y recopilando las bases de su nomenclatura.

El descubrimiento y la explicación de los compuestos de coordinación se deben estudiar teniendo en cuenta el conjunto de los conocimientos de estructura atómica, tabla periódica y enlace molecular. Las aportaciones de Proust y Lavoisier, entre otros, llevaron a Dalton a formular la primera teoría ató-

mica concreta en 1808. Mendeleev publicó su primera tabla periódica en 1869. Con el descubrimiento de los rayos X, la radiactividad, los electrones y el núcleo a finales del siglo pasado, empezó a surgir en los años veinte la actual representación mecano-cuántica del átomo. Este modelo da una explicación teórica de las líneas de los espectros atómicos y de la tabla periódica actual.

Los químicos orgánicos abrieron un camino para la representación del enlace molecular. Contaban con conceptos como radicales (los cuales mantenían su identidad después de varias reacciones) y átomos con una valencia o poder de combinación fijo. Una vez descubierto el electrón en la primera parte de este siglo, Lewis fue capaz de explicar algunos aspectos del enlace basándose en sus diagramas electrónicos de puntos y en la regla del octete. En los años treinta se desarrollaron las teorías de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR), enlace de valencia (VB) y orbitales moleculares (MO).

Los primeros compuestos de coordinación se prepararon a finales del siglo XVIII. Durante el siguiente siglo, se sintetizaron y caracterizaron muchos compuestos pero se avanzó poco en la formulación y explicación de sus estructuras moleculares. La aplicación de conceptos tales como radicales, átomos concatenados y valencia fija constante (todas las ideas que habían dado buen resultado en la organización de los compuestos orgánicos) no sirvió para explicar los compuestos de coordinación.

La teoría de la concatenación de Blomstrand-Jørgensen fue la que más éxito tuvo entre las primeras teorías que intentaban explicar la serie de compuestos amoniacales de cobalto que se conocían. Esta teoría combinaba átomos de cobalto trivalentes, radicales amoníaco «divalentes» y cloruros monovalentes para obtener estructuras acordes con las fórmulas, conductividades y reacciones de estos compuestos. Sin embargo, cuando por fin se sintetizó el análogo a un compuesto determinado, la predicción de la teoría de la concatenación no se cumplió y empezó a perder aceptación.

Literalmente, Alfred Werner soñó con la teoría de los compuestos de coordinación actual en 1892. Predijo que los metales tenían dos tipos de valencia, a las que hoy nos referimos como estado de oxidación y número de coordinación. Algunos ligandos compensan sólo el número de coordinación, mientras que otros compensan además el estado de oxidación. Estas ideas explican por qué unos cloruros, en los cloruros amoniacales de cobalto, son ionizables y otros no. Comparando el número de isómeros que se conocían con el que sería posible teóricamente para varias geometrías, Werner fue capaz de determinar que los seis ligandos en los compuestos amoniacales de cobalto tenían una disposición octaédrica.

El amoníaco es un ejemplo de ligando monodentado, que significa que puede ceder un único par de electrones a un átomo metálico dado. Por otra parte, la etilenodiamina es un ligando bidentado. Cuando los dos átomos de nitrógeno ceden un par de electrones al metal, se forma un anillo en el que está incluido el átomo metálico. Los ligandos que forman anillos de esta forma se denominan quelatos o agentes quelantes. En la lista de ligandos comunes (Tabla 2.3) se dan varios ligandos polidentados, puente y ambidentados.

La nomenclatura de compuestos de coordinación sencillos se ha desarrollado haciendo referencia a ligandos neutros e iónicos, al número de cada tipo de ligando y al estado de oxidación del metal. Se han dado unos cuantos ejemplos para nombrar compuestos y otros para escribir sus fórmulas.

PROBLEMAS

***2.1.** Describe brevemente, con tus propias palabras, la teoría atómica de Dalton. ¿Cómo se podía haber utilizado el concepto de puntos de anclaje para explicar la existencia de moléculas formadas con los átomos que imaginó Dalton?

2.2. La ley de la composición definida dice que la proporción en masa de los elementos en un compuesto dado, es siempre la misma. ¿Cómo pudieron llegar los primeros químicos al concepto de valencia fija a partir de esa observación?

2.3. La ley de las proporciones múltiples dice que dos elementos se pueden combinar en proporciones en masa distintas para formar diferentes compuestos. Por ejemplo, monóxido y dióxido de carbono. ¿Está de acuerdo o no esta ley, de la que estos dos óxidos son un ejemplo, con el concepto de valencia fija? Explica brevemente tu respuesta.

***2.4.** Explica brevemente cómo el experimento en el que partículas alfa incidían sobre láminas finas de oro llevó a Ernest Rutherford a proponer que el átomo contenía un núcleo.

2.5. Escribe un párrafo conciso explicando cómo se pueden aplicar los conocimientos mecano-cuánticos modernos de Schrödinger para explicar las líneas de los espectros de emisión de los elementos.

***2.6.** Escribe un párrafo breve y conciso explicando cómo las reglas que rigen las relaciones entre los cuatro números cuánticos determinan la forma de la tabla periódica actual.

2.7. Explica brevemente cómo el concepto de valencia llevó a llenar los famosos espacios en blanco de la primera tabla periódica de Mendeleev.

2.8. Resume brevemente cómo las ideas de: (*a*) cadenas de átomos de carbono; (*b*) valencias fijas simples para todos los átomos, y (*c*) grupos de átomos («radicales») con capacidad de combinación fija, llevó a resultados decepcionantes en la representación de los compuestos de coordinación.

2.9. Si hubieras estado en el lugar de Jørgensen a finales de 1890, ¿cómo habrías intentado explicar los dos isómeros posibles de $CoCl_3 \cdot 4NH_3$?

2.10. De la misma manera que se pensó que la molécula de amoníaco tenía una valencia total de 2 y se representaba como $—NH_3—$ en la teoría de la concatenación de Blomstrand-Jørgensen, la molécula de agua se podría representar como $—H_2O—$. A continuación se muestran varios compuestos que contienen cromo(III), agua y cloruro.

Fórmula	N.º de iones Cl^- precipitados
(1) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$	3
(2) $CrCl_3 \cdot 5H_2O$	2
(3) $CrCl_3 \cdot 4H_2O$	1

(*a*) Escribe una ecuación ajustada para la reacción entre el compuesto (1) y una disolución acuosa de nitrato de plata, $AgNO_3(aq)$.
(*b*) ¿Cómo sugieres que podrían variar las conductividades de disoluciones acuosas de estos compuestos?
(*c*) Dibuja diagramas adecuados para el compuesto (2) de la serie anterior utilizando:
(i) la teoría de la concatenación de Blomstrand-Jørgensen,
(ii) la teoría de la coordinación de Werner, y
(iii) el método actual de representar los compuestos de coordinación.

2.11. Los primeros compuestos que consideraron Blomstrand, Jørgensen y Werner, para los que intentaron elaborar una teoría y que hoy conocemos como *compuestos de coordinación*, fueron, como hemos visto, compuestos amoniacales de cobalto. A finales del siglo XIX se descubrieron otra serie de cloruros amoniacales de platino para los que se han recogido en una tabla los siguientes datos.

Compuesto	N.º de iones Cl^- precipitados con $AgNO_3$	Conductividad	N.º de isómeros que se conocen
(1) $PtCl_2 \cdot 4NH_3$	2	↑	1
(2) $PtCl_2 \cdot 3NH_3$	1	Disminuye	1
(3) $PtCl_2 \cdot 2NH_3$	0	↓	2

(*a*) Escribe las fórmulas estructurales de estos tres compuestos que habrían podido escribir Blomstrand y Jørgensen.
(*b*) Escribe las fórmulas estructurales de estos compuestos [incluidos los dos isómeros del compuesto (3)] que Werner habría escrito.
(*c*) Escribe las fórmulas estructurales tal y como se podrían representar hoy. (*Aclaración*: La geometría alrededor del platino es plano cuadrada.)

***2.12.** ¿De qué forma sugerirías que influyó en el pensamiento de Werner la idea de Jørgensen de situar los cloruros menos reactivos cerca del átomo de cobalto y los más reactivos más lejos?

2.13. Los compuestos de coordinación de fórmula MA_4 podrían ser plano cuadrados o tetraédricos. ¿Cuántos isómeros dirías que existen para los compuestos de fórmula MA_2B_2 con esas dos geometrías?. Se conocen dos isómeros del compuesto $Pt(NH_3)_2Cl_2$, mientras que sólo uno de $[CoBr_2I_2]^{2-}$. Especula con las estructuras de estos complejos.

2.14. Imagina que la *nebenvalenz* (valencia secundaria) de Werner estuviera dirigida hacia los vértices de un prisma trigonal. Dibuja todos los isómeros posibles del cloruro de tetraminodiclorocobalto(III).

2.15. Imagina que la *nebenvalenz* de Werner estuviera dirigida hacia los vértices de un hexágono. Dibuja todos los isómeros posibles del catión tetraminodicloroplatinato(IV).

2.16. Imagina que la *nebenvalenz* de Alfred Werner tuviera forma plano hexagonal en vez de octaédrica. Dibuja y nombra *todos* los isómeros posibles de $Cr(CO)_3Cl_3$.

2.17. Imagina que la *nebenvalenz* de Alfred Werner tuviera forma de prisma trigonal en vez de octaédrica. Dibuja y nombra *todos* los isómeros posibles de $Cr(CO)_3Cl_3$.

2.18. Dado el compuesto $Cr(H_2O)_3Cl_3$.

(*a*) Dibuja un diagrama que indique cómo podía haber representado Werner este compuesto. Explica qué ligandos compensan las valencias primaria y secundaria.

(*b*) ¿Cuántos isómeros geométricos de $Cr(H_2O)_3Cl$ serían posibles si la esfera de coordinación de este compuesto fuera prisma trigonal? ¿Cuántos si fuera octaédrica? Justifica tu respuesta dibujando diagramas claros.

2.19. Compara y diferencia los términos *ambidentado* y *ambidiestro*.

***2.20.** Dibuja un diagrama similar al de la Figura 2.5 para el ligando bidentado oxalato. (*Aclaración:* Este anión tiene estructuras resonantes.)

2.21. Al combinar cobalto(III), amoníaco, aniones nitrito (NO_2^-) y cationes potasio (K^+) se forma una serie de siete compuestos de coordinación.

(*a*) Escribe las fórmulas actuales de los miembros de esta serie. (*Aclaración:* Algunos compuestos no contienen los cuatro componentes mencionados.)

(*b*) ¿Cuántos nitritos iónicos podría haber en cada uno de estos compuestos?

(*c*) ¿Cuántos isómeros de cada uno de ellos podrías decir que hay si supones que la esfera de coordinación es octaédrica?

2.22. Al combinar hierro(II), H_2O, Cl^- y NH_4^+ se puede formar una serie de siete compuestos de coordinación, uno de los cuales es $[Fe(H_2O)_6]Cl_2$.

(*a*) Escribe las fórmulas actuales de los otros miembros de la serie. (*Aclaración:* Algunos compuestos no contienen los cuatro componentes mencionados.)

(*b*) ¿Cuántos cloruros pueden precipitar al reaccionar cada uno de estos compuestos con una disolución acuosa de nitrato de plata?

(*c*) ¿Cuántos isómeros de cada uno de ellos podrías decir que hay si supones que la esfera de coordinación es octaédrica?

2.23. Nombra los siguientes compuestos:

(*a*) $[Pt(NH_3)_4Cl_2]SO_4$
(*b*) $K_3[Mo(CN)_6F_2]$
(*c*) $K[Co(EDTA)]$
(*d*) $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$
(*e*) $[Fe(en)_3][IrCl_6]$

2.24. Nombra los siguientes compuestos:

(*a*) $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$
(*b*) $[Ni(acac)\{P(C_6H_5)_3\}_4]NO_3$
(*c*) $(NH_4)_4[Fe(C_2O_4)_3]$
(*d*) $W(CO)_3(NO)_2$
(*e*) $[VCl_2(en)_2]_4[Fe(CN)_6]$

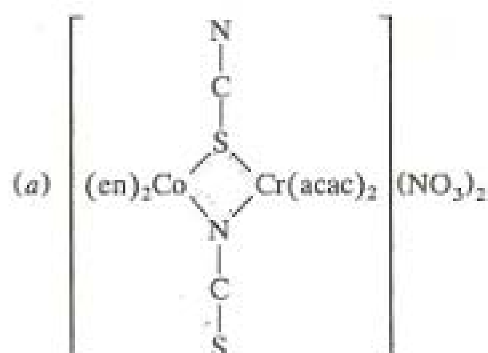
2.25. Nombra los siguientes compuestos:

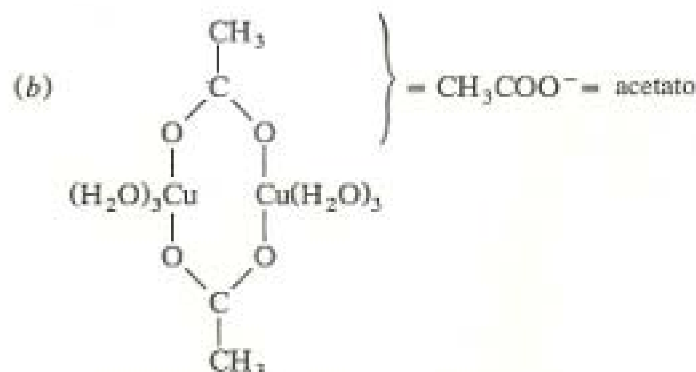
(*a*) $[Pt\{P(C_6H_5)_3\}_4](CH_3COO)_4$
(*b*) $Ca_3[Ag(S_2O_3)_2]_2$
(*c*) $Ru\{As(C_6H_5)_3\}_3Br_2$
(*d*) $K[Cd(H_2O)_2(NTA)]$
(*e*) $[Ag(NH_3)_2]_2[Co(NH_3)ONO_5]$

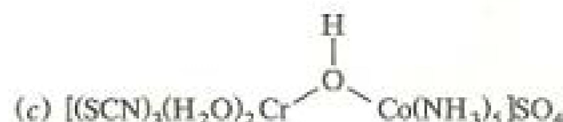
2.26. Muchos compuestos de coordinación se nombraron inicialmente por su color o por el nombre de la persona que los sintetizó por primera vez. Nombra los siguientes compuestos utilizando la nomenclatura actual:

(*a*) sal «rosea»: $[Co(NH_3)_5H_2O]Br_3$
(*b*) cloruro purpureocobáltico: $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
(*c*) sal de Zeise: $K[PtCl_3(C_2H_4)]$
(*d*) sal de Vauquelin: $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$

2.27. Nombra los siguientes compuestos:







2.28. Escribe las fórmulas de los siguientes compuestos:

(*a*) cloruro de pentamino(dinitrógeno)rutenio(II)
(*b*) nitrato de acuobis(etilenodiamina)tiocianatocobalto(III)
(*c*) hexaisocianocromato(III) de sodio
(*d*) pentaclorocuprato(II) de hexaminocobalto(III)

2.29. Escribe las fórmulas de los siguientes compuestos:

(*a*) acetato de bis(metilamina)plata(I)
(*b*) dibromodioxalatocobaltato(III) de bario
(*c*) carbonilotris(trifenilfosfina)níquel(0)
(*d*) tetracloroplatinato(II) de tetrakis(piridina)platino(II).

2.30. Escribe las fórmulas de los siguientes compuestos:

(*a*) cloruro de tetrakis(piridina)bis(trifenilarsina)cobalto(III)
(*b*) dicarbonilonitrosilocobaltato(-I) de amonio
(*c*) octacianomolibdato(V) de potasio
(*d*) diaminodicloroplatino(II) (sal de Peyrone)

2.31. Escribe las fórmulas de los siguientes compuestos:

(*a*) cloruro de pentaminocromo(III)-μ-hidroxopentaminocromo(III)
(*b*) bromuro de diamino(etilenodiamina)cromo(III)-μ-bis(dioxígeno)tetramino-cobalto(III).

CAPITULO

3

ESTRUCTURAS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION

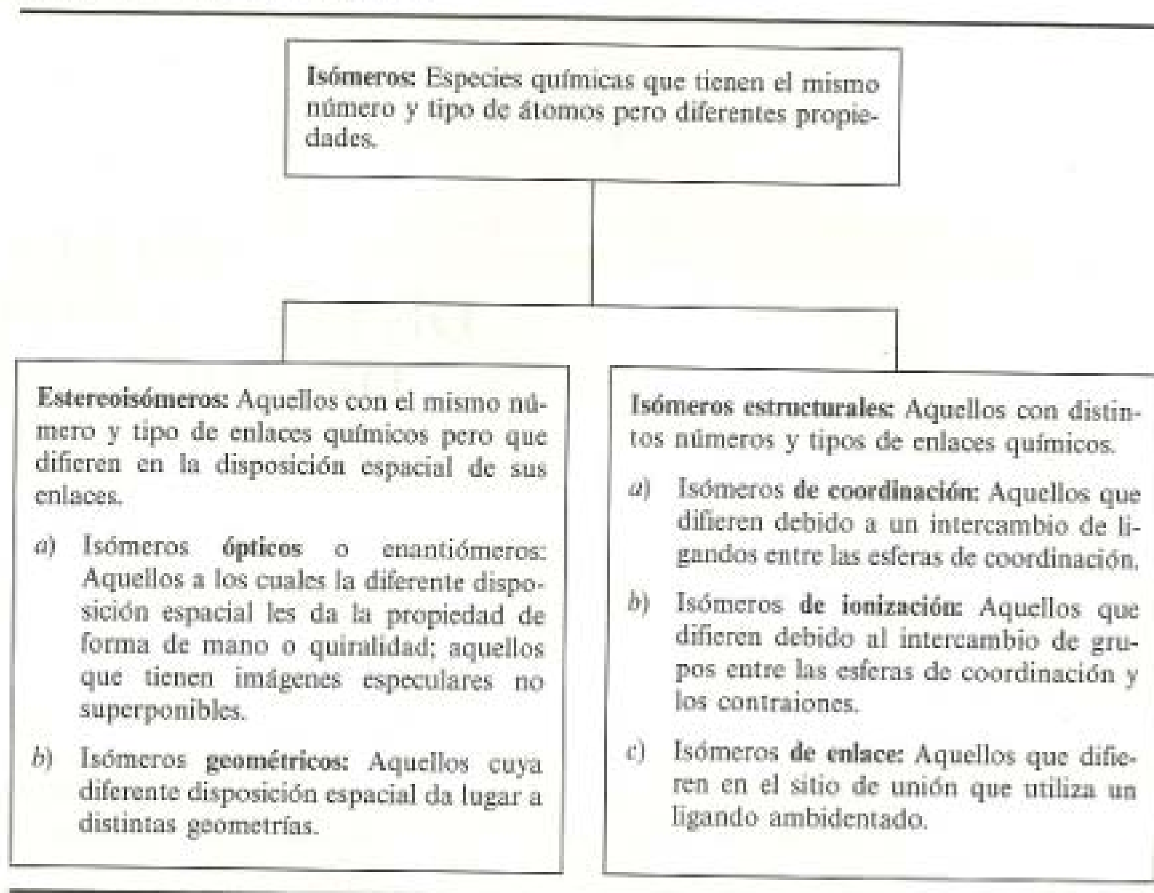
En el Capítulo 2 comenzamos a investigar la naturaleza de los compuestos de coordinación. Vimos que Werner fue capaz de justificar las estructuras de los compuestos amoniacales de cobalto suponiendo que el metal tiene dos tipos de valencias a las que hoy denominamos estado de oxidación y número de coordinación. Después de dar la definición de isómero, demostramos que, asumiendo una configuración octaédrica de los seis ligandos alrededor del cobalto, sólo son posibles dos isómeros para un compuesto de fórmula MA_4B_2. Debido a que Werner sólo pudo obtener dos isómeros, tanto él como otros, estaban convencidos de que la configuración octaédrica era correcta.

En este Capítulo 3, realizaremos una investigación sistemática de las estructuras de los compuestos de coordinación. Comenzaremos detallando los distintos tipos de isómeros posibles y a continuación comenzaremos a describir los números de coordinación más usuales. Veremos que el número de coordinación 6 corresponde generalmente a una configuración octaédrica, mientras que si el número de coordinación es 4 son posibles tanto una geometría tetraédrica como una plano cuadrada. Simultáneamente se desarrollará la nomenclatura necesaria para nombrar los isómeros que vayamos viendo.

3.1. ESTEREOISOMEROS

En la Tabla 3.1 se muestra la relación entre los distintos tipos de isómeros. La palabra isómero (del griego *isomers*) literalmente significa que tiene partes iguales, es decir, dos compuestos son isómeros si tienen el mismo número y

Tabla 3.1. Tipos de isómeros



tipo de partes, en este caso, *átomos*. Como se observa en la Tabla 3.1 los isómeros se pueden subdividir en dos tipos principales, dependiendo de si tienen o no el mismo número y tipo de *enlaces químicos*. Los que tienen el mismo número y tipo de enlaces se denominan estereoisómeros y son el objetivo de esta sección. Los isómeros estructurales, que tienen diferente número y tipo de enlaces se estudiarán en la Sección 3.6.

Los *estereoisómeros* se diferencian en la disposición espacial de sus enlaces. Si la disposición espacial da como resultado diferentes geometrías, se conocen simplemente como *isómeros geométricos*. La nomenclatura para estos isómeros distingue entre las disposiciones geométricas posibles añadiendo un prefijo que las describa, como *cis-*, *trans-*, *mer-* o *fac-*, antes del nombre del compuesto. Veremos ejemplos concretos conforme vayamos estudiando los tipos de esferas de coordinación más comunes.

El segundo tipo de estereoisómero se da en moléculas que tienen la propiedad de la quiralidad, una palabra que proviene del griego *cheir* que significa «la mano». *Quiralidad* significa literalmente forma de mano. Ahora bien, manos, como todos sabemos, hay de dos formas, mano izquierda y mano derecha, que son una con respecto a la otra imágenes especulares no superponibles. Intenta un pequeño experimento. Coloca las palmas de tus manos una en frente de la otra con los dedos alineados, pulgar contra pulgar, dedo índice contra dedo índice, y así sucesivamente. Fíjate en que tus manos son imágenes

especulares una de otra. Ahora intenta lo siguiente con tus manos, míralas por detrás, cada mano parece exactamente la misma. En otras palabras, intenta superponer una mano sobre la otra. Inténtalo, las manos no se pueden poner de forma que parezcan la misma; son cada una con respecto a la otra imágenes especulares no superponibles. Son quirales. Otros objetos que también son quirales (guantes, tijeras, floretes de esgrima, algunas herramientas); es decir, tienen dos formas como la mano derecha y la mano izquierda. Cuando vas a comprar un guante de béisbol, por ejemplo, debes especificar si quieres un guante para la mano izquierda o para la mano derecha.

Las moléculas también tienen formas de mano o quirales, es decir, formas que son una con respecto a la otra imágenes especulares no superponibles. Estas moléculas se conocen como isómeros ópticos o enantiómeros. La palabra *enantiómero*, proviene de la palabra griega *enantios*, que significa «opuesto», y *meros*, que significa «parte», por tanto, estos *enantiómeros* son las formas mano derecha y mano izquierda de una molécula quiral dada. Aunque estos enantiómeros siempre tienen idéntico punto de fusión, punto de ebullición, momento dipolar, capacidad de disolución, y así sucesivamente, hay una propiedad que los distingue, la capacidad de girar el plano de la luz polarizada en direcciones opuestas.

La luz se describe generalmente mediante los campos eléctrico y magnético que oscilan, en planos perpendiculares, en la dirección de avance de la onda como se observa en la Figura 3.1*a*. Fíjate en que hay un número infinito de planos que se ajustan a la descripción anterior. En la luz ordinaria no polarizada, no hay ningún plano preferente. Esta situación se describe en la Figura 3.1*b*. Sin embargo, si la luz ordinaria se hace pasar a través de un medio adecuado (o se refleja), se puede polarizar o hacer que actúe como si estuviera limitada a un único plano dado. La polarización se representa en la Figura 3.1*c*. La luz polarizada tiene un solo plano posible para la oscilación de su campo eléctrico y magnético.

A principios de la década de 1880, se descubrió que ciertas sustancias eran *ópticamente activas* (por ejemplo, trementina y otros líquidos orgánicos, disoluciones acuosas de azúcar, cuarzo y otros minerales); es decir, eran capaces de girar el plano de un haz de luz polarizada de una longitud de onda determinada. Esta situación se muestra en la Figura 3.2. ¿Qué podría causar este efecto? Pasteur, a mediados del siglo XIX, sugirió que la actividad óptica de estas sustancias podría deberse a la forma de sus propias moléculas. Hoy, reconocemos que Pasteur estaba en lo cierto. Un enantiómero de una molécula quiral girará la luz polarizada en una dirección, mientras que, por otra parte, el otro enantiómero girará la luz en la misma proporción pero en sentido opuesto. Si hay el mismo número de moléculas de ambos enantiómeros, lo que se conoce como «mezcla racémica», no habrá rotación neta del plano de la luz polarizada.

¿Cómo podemos deducir si una molécula dada es o no quiral? Un método es representar exactamente su imagen especular y ver si es superponible con la inicial. Si la imagen especular no es superponible, la molécula es quiral. Existirá como enantiómeros que, cuando se separen, serán ópticamente activos. Sin embargo, la representación exacta de imágenes especulares es, muchas

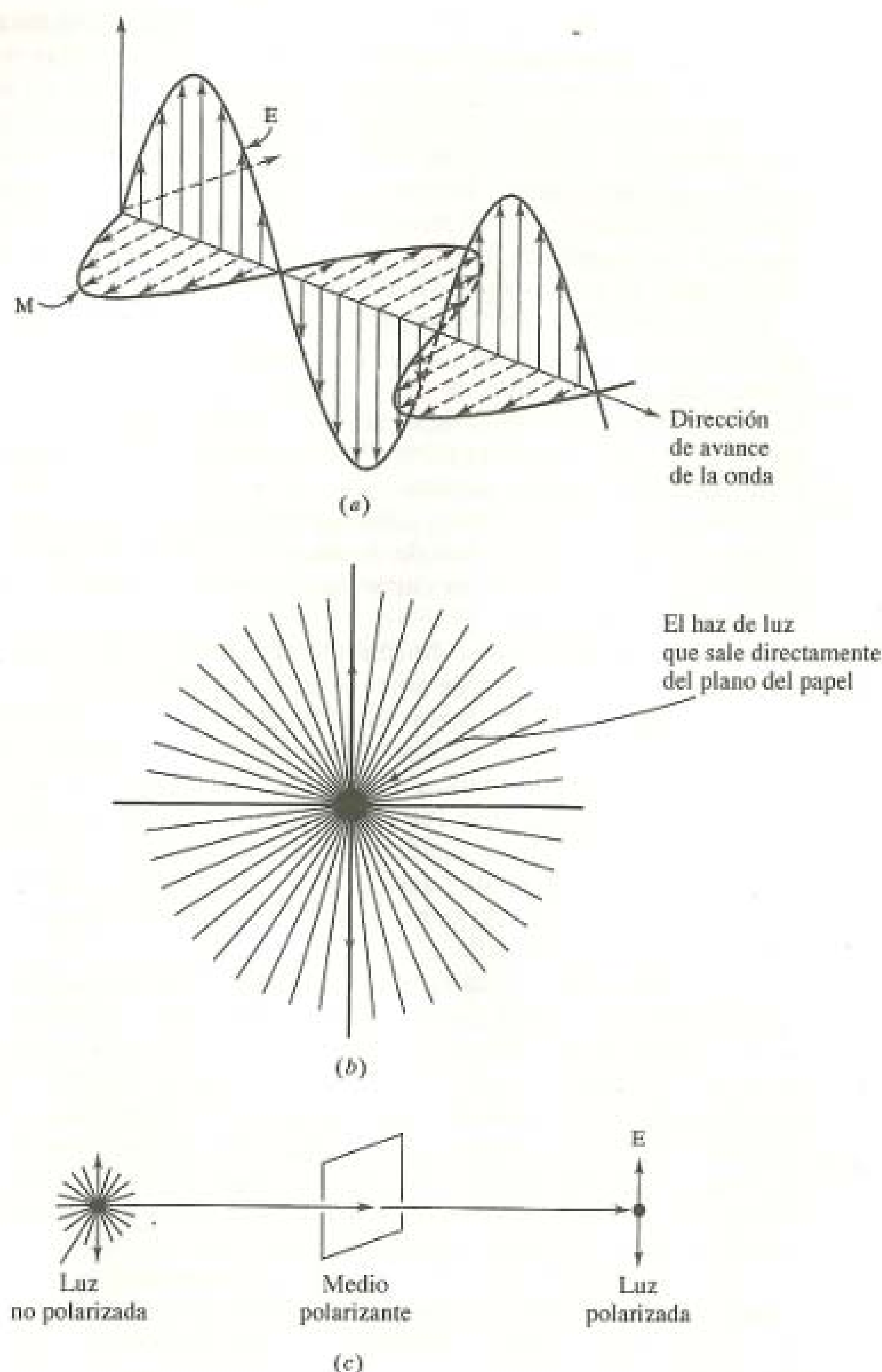


Figura 3.1. La luz representada como una radiación electromagnética. (*a*) La luz está constituida por un campo eléctrico (*E*) y otro magnético (*M*) perpendiculares entre sí. (*b*) Algunos de los planos posibles del campo eléctrico en la luz no polarizada. (*c*) La luz no polarizada se hace pasar a través de un medio polarizante que sólo permite pasar una orientación (plano) del campo eléctrico.



Figura 3.2. El paso de la luz polarizada a través de una muestra ópticamente activa hace que el plano en el que oscila el campo eléctrico (y el plano perpendicular en el que oscila el campo magnético, que no se muestra en la figura) gire un ángulo θ.

veces, lenta y engorrosa. Un segundo método de ensayo de quiralidad más rápido, y casi siempre más fiable, es buscar un *plano especular interno*, que es un plano de simetría que pasa a través de la molécula, de tal forma que cualquiera de sus átomos se sitúa en el plano o se puede reflejar a través de él en otro átomo exactamente equivalente. Una molécula que no posea este tipo de plano especular interno será quiral. (Hay algunas excepciones a esta regla, pero están mucho más allá del objetivo de este texto.)

En la Figura 3.3 se muestran varias moléculas, algunas tienen un plano especular interno y otras no. En la Figura 3.3*a* se observan tres planos especulares internos (de los cinco posibles) en el ion plano cuadrado tetracloroplatinato(II). Considera, por ejemplo, el plano marcado M_3. Fíjate en que contiene el átomo de platino y dos de los cloruros, mientras que los dos cloruros restantes se reflejan uno en el otro a través del plano. Debido a que esta molécula contiene un plano especular interno, no es quiral. Las Figuras 3.3*b* y *c* muestran ejemplos tetraédricos. El ion bromodicloroyodozincato(II), $[ZnBrCl_2I]^{2-}$, que se muestra en la Figura 3.3*b* no es quiral porque tiene un plano especular interno que contiene los átomos de zinc, bromuro y yoduro y refleja los cloruros uno en otro. Sin embargo, en la molécula bromoclorofluoroyodometano de la Figura 3.3*c*, no se puede identificar ningún plano especular interno, aunque se intente. Esta molécula quiral es ópticamente activa y posee enantiómeros de forma de mano derecha e izquierda.

La nomenclatura de los isómeros ópticos, muchas veces identifica la existencia de enantiómeros, colocando el símbolo R/S- antes del nombre del compuesto. R quiere decir *rectus* (de la palabra griega que significa «diestro» «de la mano derecha»), mientras que S quiere decir *sinister* (que significa «siniestro» «de la mano izquierda»). Las letras R/S-, indican la existencia de estos enantiómeros. Las letras d/l- situadas delante del nombre de un compuesto quiral indican la capacidad de girar el plano de la luz polarizada en sentidos opuestos que tienen un par de enantiómeros. La d significa *dextrógiro* (giro de la luz hacia la derecha), mientras que l significa *levógiro* (giro de la luz hacia la izquierda). (Se debe tener en cuenta, que no hay una correspondencia directa entre las terminologías R/S- y d/l-. Es decir, por ejemplo, las moléculas diestras (R) no giran siempre la luz polarizada hacia

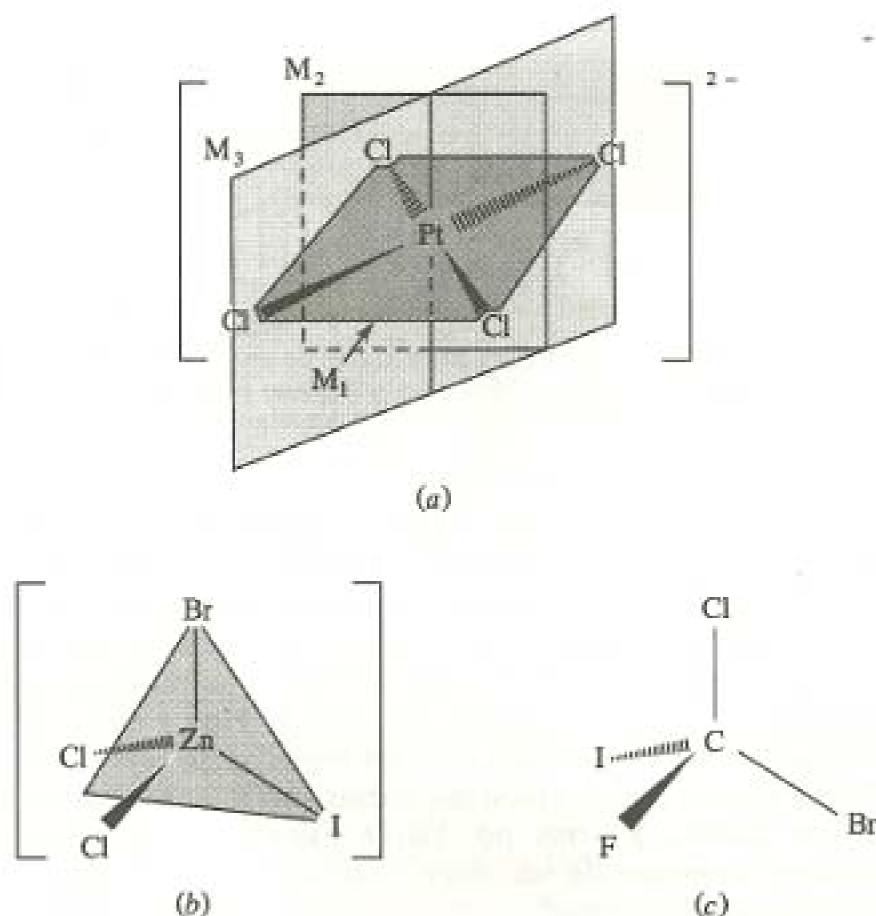


Figura 3.3. (*a*) El compuesto plano $PtCl_4^{2-}$ tiene cinco planos especulares internos, en esta figura se representan tres de ellos. (*b*) $[ZnCl_2BrI]^{2-}$ tiene un plano especular interno que divide por la mitad el ángulo Cl-Zn-Cl. (*c*) CBrClFI no tiene ningún plano especular interno y, por tanto, es quiral.

la derecha.) Por último, las letras griegas Δ y Λ también se utilizan a veces para indicar la quiralidad de un compuesto. A continuación, se estudiarán las geometrías de las esferas de coordinación más frecuentes y la nomenclatura de los ejemplos concretos que se utilicen.

3.2. ESFERAS DE COORDINACION OCTAEDRICAS

En el Capítulo 2 (págs. 19-22), vimos cómo Werner dedujo que el cobalto, el cromo y otros metales presentan una valencia secundaria dirigida hacia los vértices de un octaedro. Ahora centraremos nuestra atención en la descripción detallada de este hecho, la geometría más frecuente que presentan los compuestos de coordinación. Veremos que hay una gran variedad de estereoisómeros, tanto geométricos como ópticos. En principio, restringiremos nuestra investigación a compuestos que contengan exclusivamente ligandos monodentados y después estudiaremos casos más complicados con ligandos polidentados quelantes.

Compuestos con ligandos monodentados

Recuerda que las seis posiciones de un octaedro son equivalentes. Por tanto, si un ligando monodentado A en un compuesto de coordinación de fórmula MA_6 se sustituye por un ligando diferente B, sólo hay una configuración posible para el complejo resultante MA_5B. (Puede haber muchas formas diferentes de dibujarlo, pero todas estas estructuras son equivalentes. En la Figura 2.4*a* se ven más detalles.) Al ser posible una única configuración, el compuesto octaédrico MA_5B no presenta isómeros geométricos. Puedes comprobar por ti mismo que esta única estructura posible contiene al menos un plano especular interno y por tanto no es quiral.

Si un segundo ligando B sustituye a otro ligando A para dar lugar a un complejo de fórmula MA_4B_2, son posibles dos isómeros geométricos. Por ejemplo, considera el catión $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ que se encuentra en compuestos como el cloruro de tetraminodiclorocobalto(III), $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. El isómero que tiene los dos ligandos cloruro uno enfrente de otro, según se ve en la Figura 3.4*a*, se denomina *trans* (que significa «cruzado» o «al otro lado de»), mientras que el otro isómero con los dos cloruros adyacentes, que se muestra en la Figura 3.4*b*, se denomina *cis* (que significa «al mismo lado de»). El nombre completo del compuesto será cloruro de *cis* o *trans*-tetraminodiclorocobalto(III). El hecho de que Werner sólo pudiera obtener dos isómeros geométricos de este tipo de compuestos, fue lo que le convenció (y también a su rival Jørgensen) de que los complejos de cobalto eran octaédricos. Observa en la Figura 3.4 que ambos isómeros geométricos contienen un plano especular interno y no son quirales.

La sustitución de un tercer ligando A por otro B da lugar a un complejo de fórmula MA_3B_3. De nuevo son posibles dos isómeros geométricos, denominados también a veces con los prefijos *cis-* y *trans-*. Un ejemplo es el triacuotriclorocromo(III) que se muestra en la Figura 3.5. Debido a que el isómero cis tiene cloruros (y moléculas de agua) en los vértices de una cara triangular del octaedro, se denomina más frecuentemente isómero facial y se

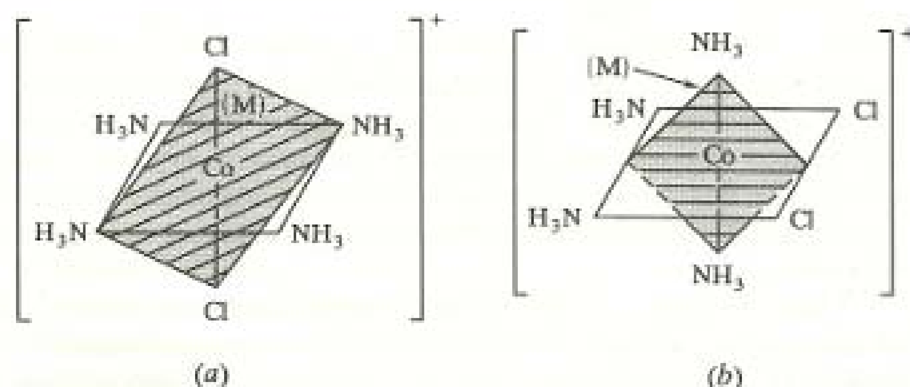


Figura 3.4. (*a*) El catión *trans*-tetraminodiclorocobalto(III) tiene los dos ligandos cloruro uno enfrente del otro. (*b*) El catión *cis*-tetraminodiclorocobalto(III) tiene los dos ligandos cloruro adyacentes. Ambos isómeros geométricos poseen un plano especular interno (*M*) y no son quirales.

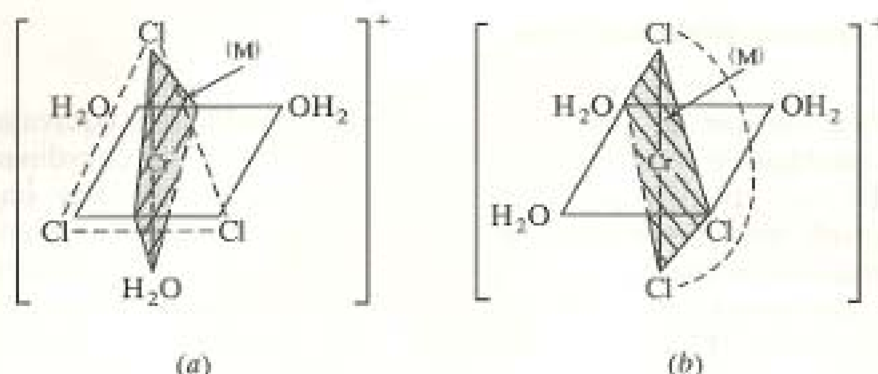


Figura 3.5. (*a*) *cis*- o *fac*-triacuotriclorocromo(III) con el triángulo que forman los ligandos cloruro señalado (línea de puntos). (*b*) *trans*- o *mer*-triacuotriclorocromo(III) con los cloruros a lo largo de la mitad del meridiano señalado (línea de puntos). Ambos isómeros geométricos poseen un plano especular interno (*M*) y no son quirales.

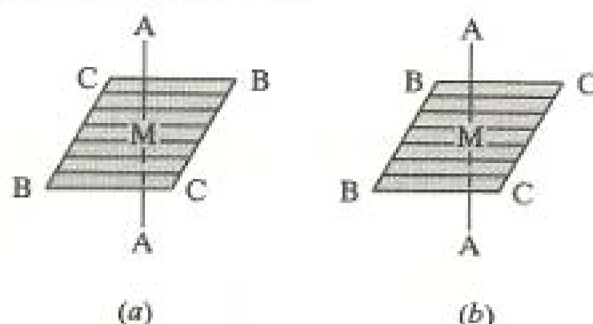
indica con el prefijo *fac*-. El isómero trans tiene cloruros (y también moléculas de agua) a lo largo de la mitad del meridiano del octaedro y se denomina isómero meridional que se indica con el prefijo *mer*-. (Un meridiano es uno de los círculos máximos de la esfera terrestre que pasa por los dos polos geográficos.) Como se muestra en la figura, ambos isómeros tienen un plano especular interno y no son quirales.

Ni el tiempo ni el espacio nos permiten dar muchos más ejemplos de esferas de coordinación octaédricas que tengan únicamente ligandos monodentados, pero sí que debemos considerar un ejemplo que tenga isómeros tanto geométricos como ópticos. Considera el complejo de fórmula general $MA_2B_2C_2$, un caso algo más complicado que los que hemos tratado hasta ahora. Es mejor ver las posibilidades sistemáticamente. Empezaremos situando los ligandos A en disposición trans en cada uno de ellos y a continuación colocaremos los ligandos B y C. En las Figuras 3.6*a* y *b* se muestran las dos situaciones posibles de los ligandos B y C. En la primera, los ligandos B y C están en disposición trans, mientras que en la segunda, B y C están en disposición cis. Fíjate que no es posible el caso en el que, por ejemplo, los ligandos B estén en trans y los C en cis. (Debes ser capaz de convencerte a ti mismo de que esto es verdad.)

Si nos fijamos ahora en el caso en el que los A están en cis, Figura 3.6*c*, vemos que los B y los C están en trans, en la Figura 3.6*d* los C están en trans y los B en cis y en la Figura 3.6*e* tanto los B como los C están en cis. Hay, por tanto, cinco isómeros geométricos en este ejemplo. ¿Alguno de ellos es quiral? En las figuras se muestran planos especulares internos en todos los casos excepto en el último. Por tanto, el isómero cis-cis-cis es quiral y tiene isómeros ópticos.

Ahora debemos considerar la nomenclatura para el caso anterior. Considera el compuesto cloruro de diaminodiacuodicianocobalto(III) que contiene el catión $[Co(NH_3)_2(H_2O)_2(CN)_2]^+$. Las posibles estructuras son las que se muestran en la Figura 3.6, donde $M = Co^{3+}$, $A = NH_3$, $B = H_2O$ y $C = CN^-$. Los nombres de los cinco isómeros geométricos, que se dan a continuación, deben indicar claramente la disposición de los ligandos en cada caso.

Ligandos A en disposición trans:



Ligandos A en disposición cis:

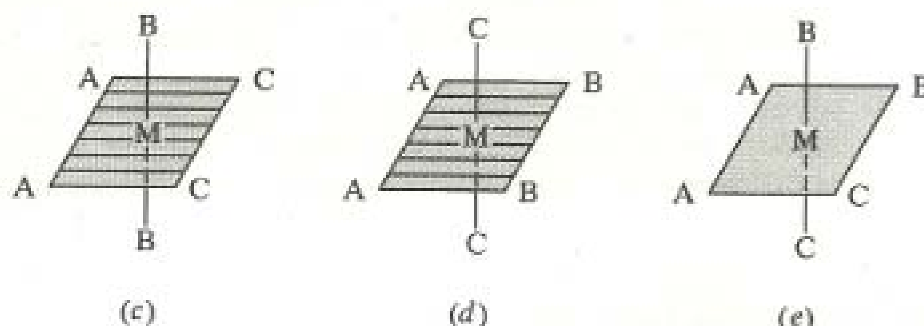


Figura 3.6. Los cinco isómeros geométricos de $MA_2B_2C_2$. En (*a*) y (*b*) los dos ligandos están en disposición trans, mientras que en (*c*), (*d*) y (*e*) están en disposición cis. De (*a*) a (*d*) tienen planos especulares internos, pero el isómero en el que todos son cis (*e*) no tiene plano especular y es quiral.

1. *trans*-diamino-*trans*-diacuodicianocobalto(III)
2. *trans*-diamino-*cis*-diacuodicianocobalto(III)
3. *cis*-diamino-*trans*-diacuodicianocobalto(III)
4. *cis*-diamino-*cis*-diacuo-*trans*-dicianocobalto(III)
5. *R*/*S*-*cis*-diamino-*cis*-diacuo-*cis*-dicianocobalto(III)

Observa que sólo en los dos últimos casos se debe especificar la disposición cis/trans de los ligandos cianuro. En los tres primeros casos, tiene que ser trans, cis y cis respectivamente. ¿Por qué debe de ser esto así? Es debido al hecho al que aludimos anteriormente, a que una vez que un par de ligandos está en cis en una esfera de coordinación, siempre tiene que haber otro par en cis. Para ver por qué esto es así considera, por ejemplo, el segundo caso que se muestra de modo general en la Figura 3.6*b*. Observa que una vez que los ligandos A se fijan en disposición trans y los B en cis, los ligandos C (CN^- en nuestro compuesto concreto) están necesariamente en cis. Sin embargo, en los dos últimos casos en los que tanto los A como los B están en cis, los C podrían estar en trans como se ve en el caso 4, o en cis como se ve en el caso 5. El último isómero geométrico, el caso cis-cis-cis, es quiral y, por tanto, se debe añadir el prefijo *R*/*S*- para indicar la existencia de isómeros ópticos.

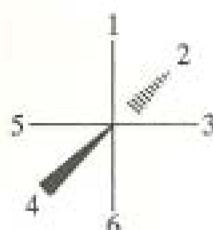


Figura 3.7. Sistema de numeración para especificar las posiciones de los ligandos en los casos octaédricos más complicados.

Es difícil resolver los enantiómeros de este tipo de compuestos. De hecho, este último compuesto no se resolvió hasta 1979.

Hay muchos compuestos de coordinación que sólo contienen ligandos monodentados; algunos tienen un número impresionante de isómeros geométricos y ópticos. Por ejemplo, un compuesto de fórmula MA_2BCDE tiene nueve isómeros geométricos, seis de los cuales son quirales. El compuesto MABCDEF tiene quince isómeros geométricos, todos ellos quirales. En estos casos con tantos isómeros, es complicado utilizar los prefijos cis y trans. En su lugar, es más adecuado emplear un sistema de numeración como el que se muestra en la Figura 3.7. Utilizando este sistema, el caso anterior cis-cis-cis se denomina *R*/*S*-1,2-diamino-3,4-diacuo-5,6-dicianocobalto(III).

Compuestos con ligandos quelantes

Los ligandos polidentados, que a menudo se denominan agentes quelantes, se mencionaron en el Capítulo 2 (pág. 24). Además de la etilenodiamina, $NH_2CH_2CH_2NH_2$, mostrada en la Figura 2.5, hay otros tres agentes quelantes comunes que se muestran en la Figura 3.8. Etilenodiamina, oxalato y acetilacetonato son ligandos quelantes simétricos (las dos mitades del ligando son iguales), mientras que el glicinato es asimétrico. De momento nos limitaremos a estudiar ligandos bidentados simétricos (representados como A—A), empezando por complejos octaédricos de fórmula general $M(A—A)_2B_2$.

Es importante darse cuenta de que, normalmente, los sitios de coordinación de ligandos bidentados sólo pueden ocupar posiciones cis de un octaedro. No son lo suficientemente largos como para ocupar posiciones trans.) Teniendo esto en mente, estudiaremos un ejemplo concreto, del complejo $M(A—A)_2B_2$, el anión diacuodioxalatocromato(III), $[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]^-$. En la Figura 3.9 se muestran los dos isómeros geométricos posibles. El isómero trans tiene un plano de simetría interno (que incluye el metal y los oxalatos) y, por tanto, no es quiral. El isómero cis no tiene ningún plano interno y es ópticamente activo.

Si tres ligandos bidentados rodean al metal, se obtienen complejos con forma de hélice. En la Figura 3.10, se muestran dos ejemplos, *R*/*S*-tris(acetilacetonato)cobalto(III) y el catión *R*/*S*-tris(etilenodiamina)cromo(III). Ambos compuestos son quirales.

Recuerda (Capítulo 2, pág. 21) que la comparación entre el número de isómeros *geométricos* predichos y el número de isómeros que se pueden sinte-

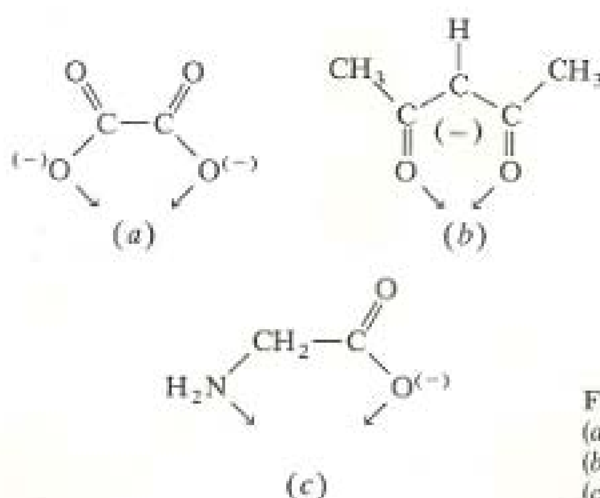


Figura 3.8. Tres ligandos quelantes comunes: (*a*) oxalato, $C_2O_4^{2-}$; (*b*) acetilacetonato, $CH_3COCHCOCH_3^-$; (*c*) glicinato, $NH_2CH_2COO^-$.

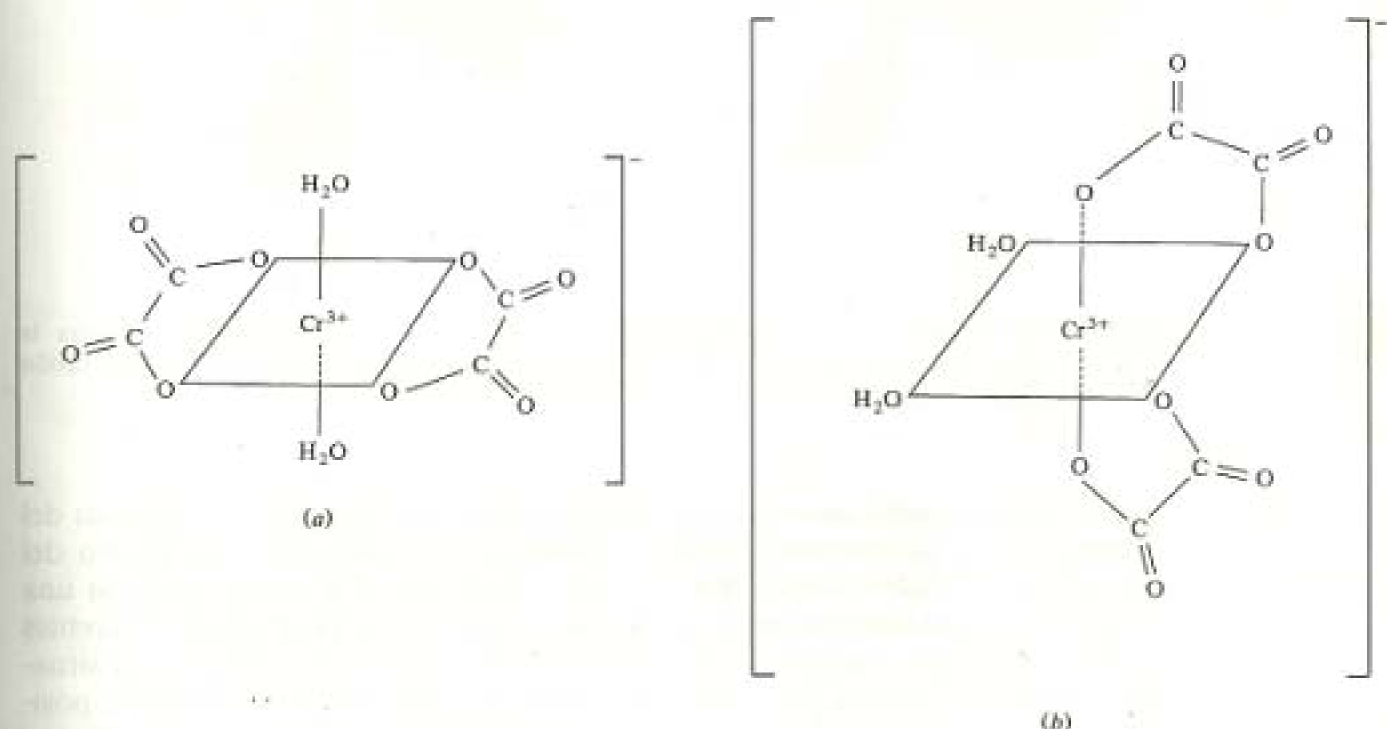


Figura 3.9. Los dos isómeros geométricos del ion $[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]^-$: (*a*) *trans*- y (*b*) *R/S-cis*-diacuodioxalatocromato(III).

tizar en realidad, es una prueba, aunque «negativa», de las valencias secundarias octaédricas. La prueba positiva que Werner necesitaba desesperadamente la obtuvo al resolver los isómeros *ópticos* de los compuestos que contenían ligandos quelantes. En 1911 Werner y Victor King, un estudiante de doctorado americano, fueron capaces de sintetizar y resolver los isómeros ópticos del *cis*-$[Co(NH_3)Cl(en)_2]X_2$, donde X = Cl, Br o I.

¿Cómo se pudo llevar a cabo este tipo de resolución? Werner y King utilizaron la forma dextrógira del anión quiral 3-bromoalcanfor-9-sulfonato para sustituir el anión haluro en la mezcla racémica de la sal anterior. Por

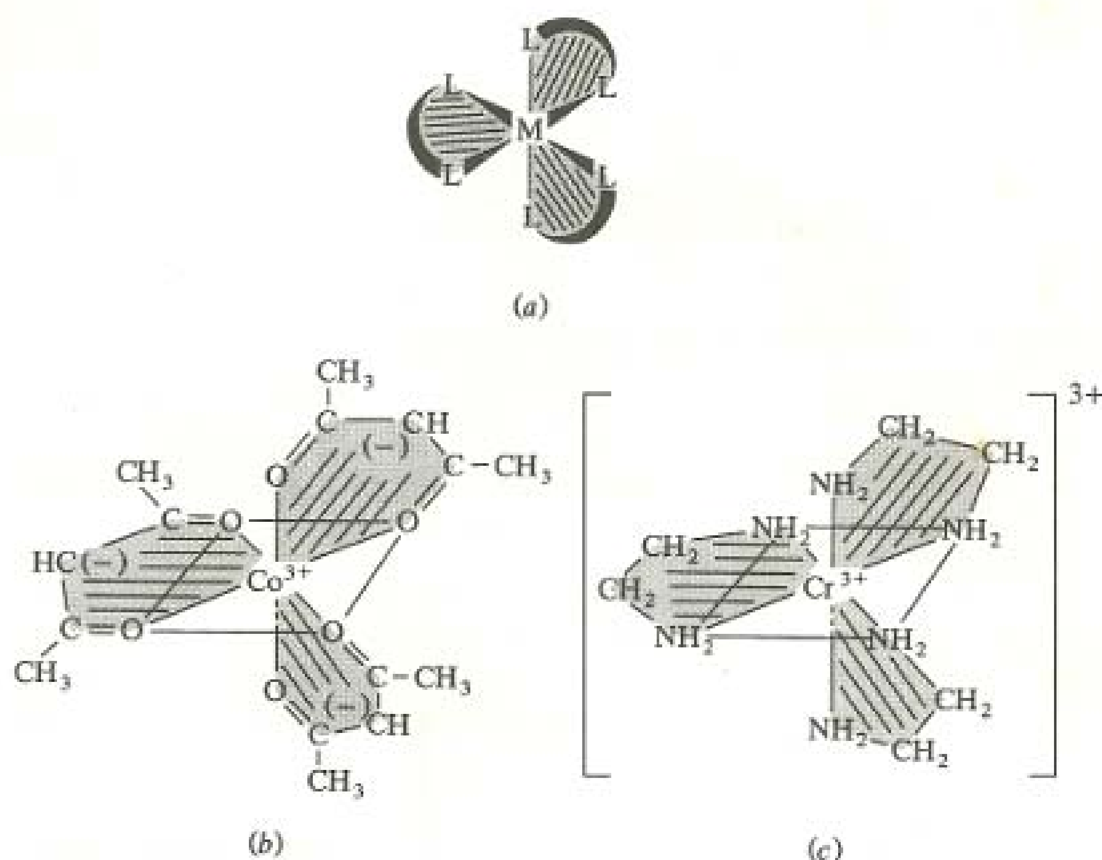


Figura 3.10. Complejos tris(A-A)M con forma de hélice: (*a*) representación que muestra la semejanza con las aspas de una hélice, (*b*) *R*/*S*-tris(acetilacetonato)cobalto(III) y (*c*) el catión *R*/*S*-tris(etilenodiamina)cromo(III).

definición, la mezcla racémica contiene el mismo número de enantiómeros del catión dextrógiro que del levógiro. Entonces, el enantiómero dextrógiro del anión formará sales con las dos «manos» del catión. Estas sales tendrán una relación espacial diferente entre sus átomos y, por tanto, propiedades diferentes como solubilidad y punto de fusión. En la Figura 3.11 se representa la situación utilizando manos de verdad. Fíjate en que las distancias entre las posiciones de los dedos del par derecha-izquierda son diferentes a las del par derecha-derecha. Las sales semejantes al par derecha-izquierda tendrán propiedades diferentes de las semejantes al par derecha-derecha y, por tanto, se podrán separar.

Werner y sus estudiantes siguieron adelante y, en un período de tiempo muy corto, resolvieron un gran número de compuestos de coordinación quirales con ligandos quelantes. Por este trabajo Werner recibió el Premio Nobel de química en 1913. Sin embargo, quedaba por resolver una duda. Todos los compuestos quirales que se habían sintetizado hasta ese momento (la mayoría por químicos orgánicos) contenían carbono. ¿Podría ocurrir, como argumentaban algunos críticos de Werner, que este elemento tuviera algún misterio, una capacidad especial para producir isomería óptica? Quizás no era la disposición octaédrica de los ligandos quelantes alrededor del átomo metálico la

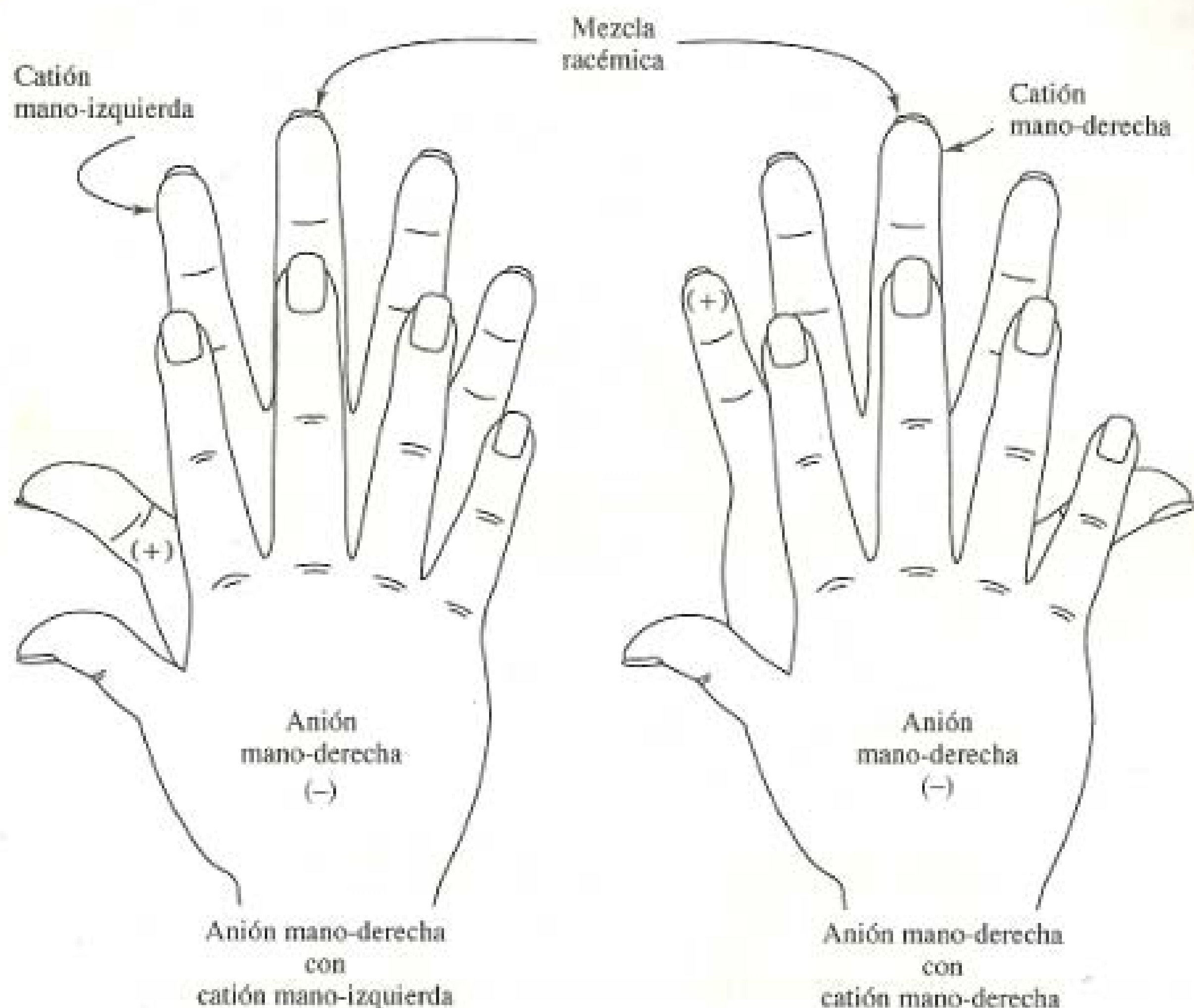


Figura 3.11. Una representación de la resolución de una mezcla racémica de enantiómeros de un catión (+), utilizando la forma mano derecha de un anión quiral (−). Las formas mano izquierda y derecha de los cationes tienen posiciones diferentes con respecto a la forma mano derecha del anión.

que producía la actividad óptica, sino una capacidad especial de los átomos de carbono. Para disipar esta última duda, Werner decidió resolver un compuesto de coordinación ópticamente activo que no contuviera ningún átomo de carbono. En 1914, Werner y Sophie Matissen (Werner fue una persona progresista para su tiempo, ya que supervisaba el trabajo de muchas mujeres estudiantes de doctorado) publicaron la resolución del compuesto asombroso que se muestra en la Figura 3.12. (Irónicamente, este compuesto lo habían sintetizado dieciséis años antes Jørgensen y sus estudiantes). En este compuesto, los ligandos quelantes son a su vez cationes complejos con grupos hidróxido puente entre el ion cobalto(III) periférico del ligando y el ion cobalto(III) central del verdadero complejo. Fíjate en que este compuesto quiral no contiene ningún átomo de carbono. Nunca más se pudo asegurar que la quiralidad fuera una propiedad exclusiva de la química del carbono.

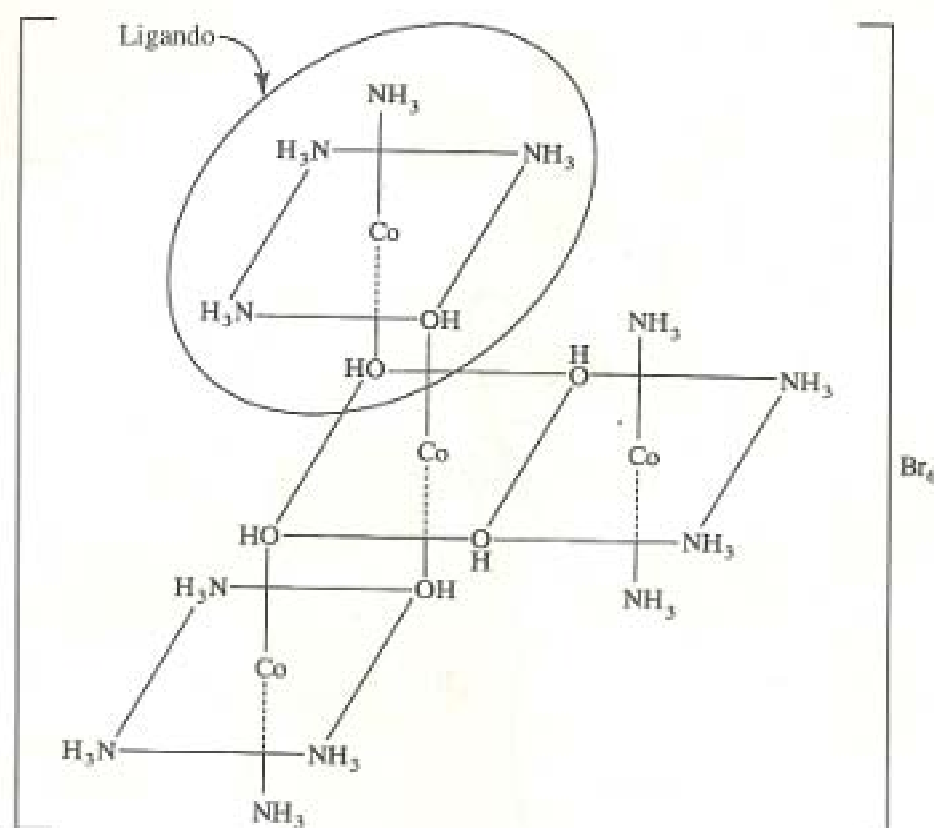


Figura 3.12. $\{Co[Co(OH)_2(NH_3)_4]_3\}Br_6$, el compuesto de coordinación quiral sin ningún átomo de carbono que resolvieron Werner y Matissen.

3.3. ESFERAS DE COORDINACION PLANO CUADRADAS

Aunque el número de coordinación 6 es ciertamente el más frecuente, el número de coordinación 4 también es bastante común. La geometría asociada a cuatro ligandos alrededor de un metal central es generalmente tetraédrica o plano cuadrada. Aunque es lógico pensar que cuanto mayor sea el tamaño del ligando, menos ligandos se podrán situar alrededor de un catión metálico pequeño, es necesario explicar con más detalle las razones por las que un metal dado presenta una coordinación 4 en vez de 6, y una disposición plano cuadrada en vez de una tetraédrica, teniendo en cuenta la discusión de las teorías de enlace (Capítulo 4) y, en cierto modo, las estructuras del estado sólido (Capítulo 7). Por ahora, es suficiente decir que los complejos plano cuadrados son más comunes en los metales d^8 como Ni(II), Pd(II), Pt(II) y Au(III) y en Cu(II) d^9.

Al igual que en el compuesto MA_5B discutido anteriormente, sólo es posible una configuración para el complejo MA_3B plano cuadrado. MA_2B_2 tiene dos isómeros geométricos, cis y trans. Como ejemplo, en la Figura 3.13 se muestra el complejo diaminodicloroplatino(II), $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. En los complejos plano cuadrados el plano de la molécula es, generalmente, un plano especular interno y estos compuestos no suelen ser quirales. En consecuencia, compuestos más complicados de tipo MA_2BC —considera, por ejemplo, el catión del cloruro de aminoclorobis(piridina)platino(II), $[Pt(NH_3)Cl(py)_2]Cl$—

también tienen dos isómeros geométricos posibles, pero ninguno de ellos es quiral. Al igual que en los compuestos octaédricos más complicados, la nomenclatura de los compuestos MABCD se puede simplificar utilizando un sistema de numeración. Considera, por ejemplo, el complejo aminobromocloro(piridina)platino(II). Situando al amoníaco en el vértice superior izquierdo, se pueden ir colocando los otros tres ligandos en trans respecto a él, como se muestra en la Figura 3.14*a*, *b* y *c*. El primer isómero se puede nombrar de una forma bastante concreta como *trans*-aminobromocloro(piridina)platino(II), pero los otros dos son *cis*-aminobromocompuestos. Por tanto, el sistema de numeración que se muestra en la Figura 3.14*d* es mucho más fácil.

Recuerda que la introducción de ligandos quelantes en compuestos de coordinación octaédricos contribuyó a aumentar el número de especies quirales. Aunque esto no sucede en los casos plano cuadrados en general, hay algunos ejemplos bien estudiados de complejos plano cuadrados quirales con ligandos quelantes asimétricos. En la Figura 3.15 se muestra un ejemplo.

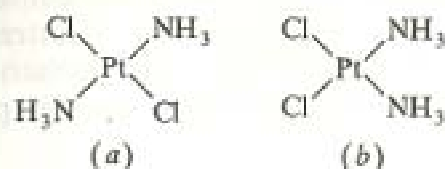


Figura 3.13. (*a*) *trans*- y (*b*) *cis*-diaminodicloroplatino(II).

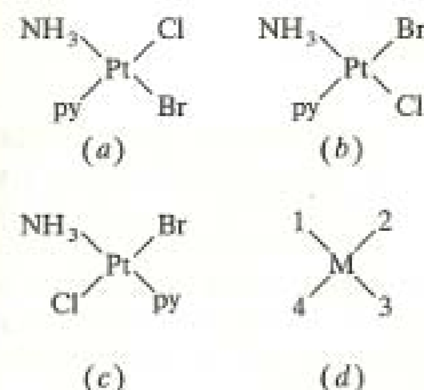


Figura 3.14. Isómeros geométricos de $Pt(NH_3)BrCl(py)$: (*a*) 1-amino-3-bromocloro(piridina)platino(II), (*b*) 1-aminobromo-3-cloro(piridina)platino(II) y (*c*) 1-aminobromocloro-3-(piridina)platino(II). (*d*) Esquema general de numeración para compuestos de coordinación plano cuadrados. [Ref. 2, pág. 305.]

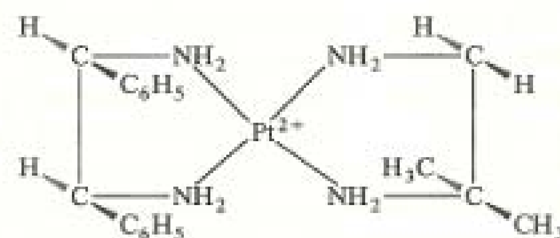


Figura 3.15. Un complejo plano cuadrado de platino(II) quiral en el que el agente quelante es un derivado asimétrico de la etilenodiamina.

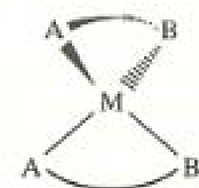


Figura 3.16. Un compuesto de coordinación tetraédrico quiral se obtiene cuando un ligando asimétrico (A-B) forma un quelato con un metal (M).

3.4. ESFERAS DE COORDINACION TETRAEDRICAS

Debido a que las cuatro posiciones de un tetraedro son adyacentes entre sí, no puede haber isómeros geométricos cis/trans. Para convencerte tú mismo de que esto es verdad, considera una configuración tetraédrica MA_4 y sustituye un ligando A por un ligando B. La configuración resultante MA_3B, es la misma sea cual sea el ligando A que reemplaces. Ahora sustituye un segundo ligando A. De nuevo da igual cuáles sean los dos ligandos A que queden, o el ligando A que reemplaces, el resultado es exactamente el mismo, MA_2B_2. Los ligandos B no pueden estar enfrente uno de otro en una estructura y estar al mismo lado en otra.

Hay al menos dos formas de generar estructuras tetraédricas quirales. Un ejemplo de la primera será un compuesto similar al bromoclorofluoroyodometano que se representa en la Figura 3.3*c*. En los compuestos de este tipo el átomo central es un metal de transición y son difíciles de preparar, pero en principio son quirales. La quiralidad también se puede conseguir utilizando ligandos quelantes asimétricos. En la Figura 3.16 se muestran dos ligandos asimétricos de fórmula general A—B formando un quelato con el átomo metálico. Fíjate en que la estructura no contiene ningún plano especular interno y, por tanto, es quiral.

3.5. OTRAS ESFERAS DE COORDINACION

Aunque las geometrías octaédrica, plano cuadrada y tetraédrica fueron las más comunes que encontraron Werner y sus contemporáneos, hay una lista de otras diferentes que sigue aumentando. Muchas de ellas se han descubierto debido a la creciente introducción, en los años sesenta, de métodos rutinarios para la determinación de estructuras, como son las técnicas de difracción de rayos X. En la Tabla 3.2 y en la Figura 3.17 se dan los números de coordinación más representativos y las estructuras que les corresponden.

El número de coordinación 2 es muy poco frecuente entre los compuestos de metales de transición. Como se ve en la Tabla 3.2, el número que existe de estas especies se limita en la práctica exclusivamente a complejos de plata(I), oro(I), mercurio(II) y cobre(I) (que no se muestra).

Aunque algunos compuestos parecen presentar un número de coordinación 3, después de un estudio cuidadoso se deduce que sólo hay unos pocos que realmente lo tienen. Por ejemplo, el triclorocuprato(II) de cesio, $CsCuCl_3$, está realmente constituido por cadenas de unidades tetraédricas $CuCl_4^{2-}$ unidas por cloruros puente. Los verdaderos ejemplos del número de coordinación 3 a menudo contienen ligandos muy voluminosos. En la Tabla 3.2 se dan dos ejemplos relativamente sencillos.

El número de coordinación 4, como ya hemos visto, incluye geometrías tanto tetraédricas como plano cuadradas. La primera se da generalmente en las configuraciones electrónicas d^5 o d^{10}, mientras que la segunda, como se ha indicado anteriormente, se da más a menudo en metales d^8 y ocasionalmente

Tabla 3.2. Estudio de las geometrías de esferas de coordinación

Número de coordinación	Estructura	Ejemplos
2	Lineal	$Ag(NH_3)_2^+$, $AuCl_2^-$, $Hg(CN)_2$
3	Trigonal	HgI_3^-, $Pt(PPh_3)_3$
4	Tetraédrica Plano cuadrada	MnO_4^-, $CoBr_4^{2-}$, ReO_4^-, $Ni(CO)_4$ $PdCl_4^{2-}$, $Pt(NH_3)_4^{2+}$, $Ni(CN)_4^{2-}$
5	Bipirámide trigonal	$CuCl_5^{3-}$, $CdCl_5^{3-}$, $Ni(CN)_5^{3-}$
	Pirámide cuadrada	$VO(acac)_2$, $Ni(CN)_5^{3-}$
6	Octaédrica Prisma trigonal	$Co(NH_3)_6^{3+}$ $Re(S_2C_2Ph_2)_3$
7	Bipirámide pentagonal	ZrF_7^{3-}, HfF_7^{3-}, $V(CN)_7^{4-}$
	Octaedro monoapicado trigonalmente	NbF_7^{2-}, TaF_7^{2-}
	Prisma trigonal monoapicado tetragonalmente	$NbOF_6^{3-}$
8	Antiprisma cuadrado	ReF_8^{2-}, TaF_8^{3-}, $W(CN)_8^{4-}$
	Dodecaedro de caras triangulares	$Mo(CN)_8^{4-}$, $Ti(NO_3)_4$
9	Prisma trigonal triapicado	ReH_9^{2-}

en d^9. Muchas veces la diferencia de energía entre estas dos configuraciones es muy pequeña. En la Tabla 3.2 se dan algunos ejemplos representativos de estas dos geometrías. Los compuestos de coordinación que tienen un número de coordinación 4 son los segundos más frecuentes, después de los de número de coordinación 6.

El número de coordinación 5 también presenta dos geometrías predominantes, pirámide cuadrada y bipirámide trigonal, que tienen una energía muy similar. De hecho, los compuestos pentacoordinados son muchas veces ejemplos de *compuestos fluxionales* (no rígidos estereoquímicamente), aquellos que presentan dos o más configuraciones equivalentes químicamente que se interconvierten tan rápidamente que no hay ninguna medida física capaz de distinguir una de otra. En la Figura 3.18 se muestra el denominado mecanismo de Berry para la interconversión de las dos formas del pentacarbonilo de hierro, $Fe(CO)_5$, un compuesto fluxional representativo. Fíjate en que la

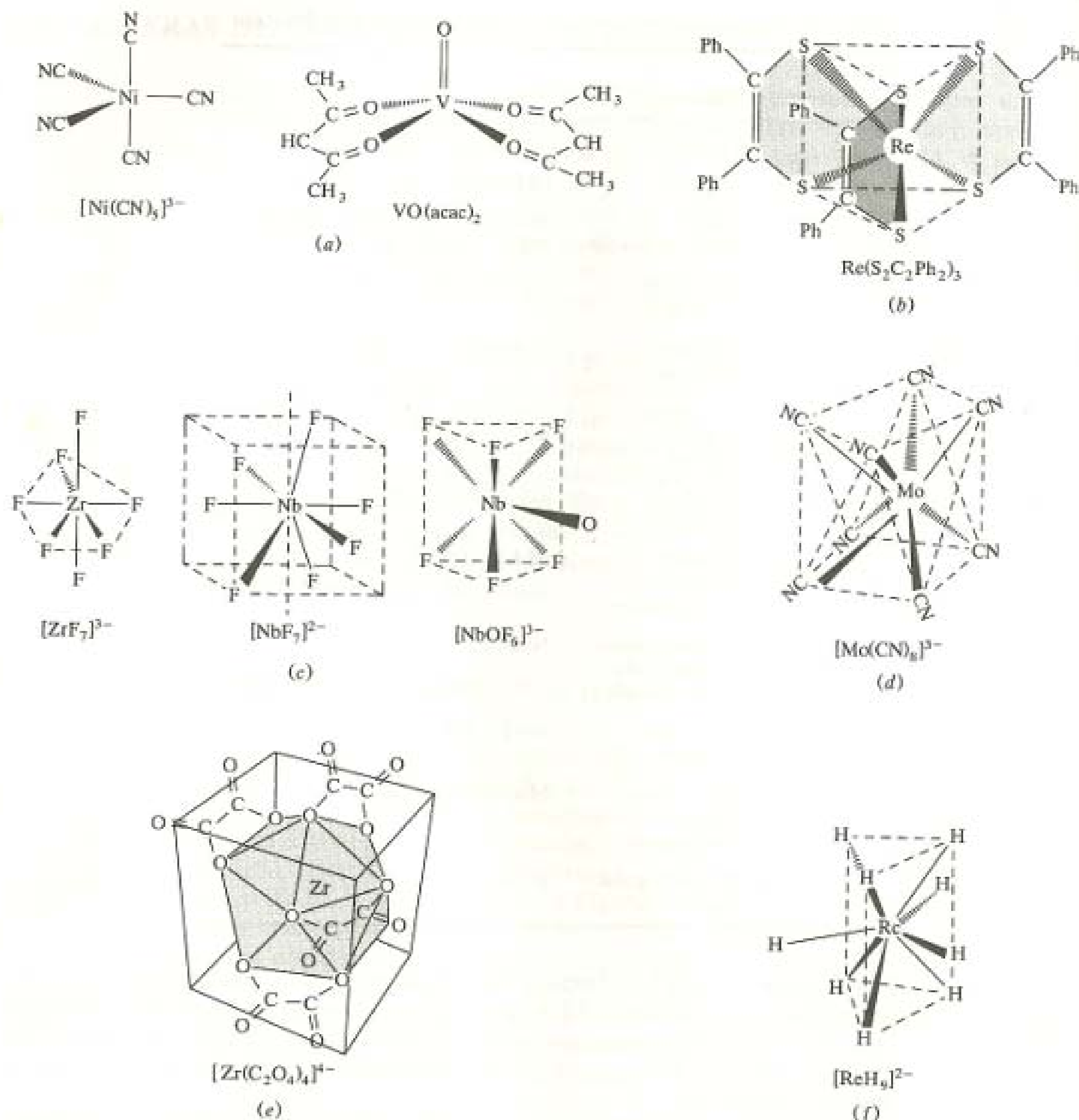


Figura 3.17. Algunos ejemplos representativos de números de coordinación de 5 a 9: (*a*) bipirámide trigonal $[Ni(CN)_5]^{3-}$ y pirámide cuadrada $VO(acac)_2$; (*b*) prisma trigonal $Re(S_2C_2Ph_2)_3$; (*c*) bipirámide pentagonal $[ZrF_7]^{3-}$, octaedro monoapicado trigonalmente $[NbF_7]^{2-}$ y prisma trigonal monoapicado tetragonalmente $[NbOF_6]^{3-}$; (*d*) antiprisma cuadrado $[Mo(CN)_8]^{3-}$; (*e*) dodecaedro de caras triangulares $[Zr(C_2O_4)_4]^{4-}$; (*f*) prisma trigonal triapicado $[ReH_9]^{2-}$.

conversión de una bipirámide trigonal en una pirámide cuadrada intermedia y de nuevo en una segunda bipirámide trigonal, sólo implica ligeros desplazamientos de los ligandos que requieren poca energía. El marcaje de los ligandos

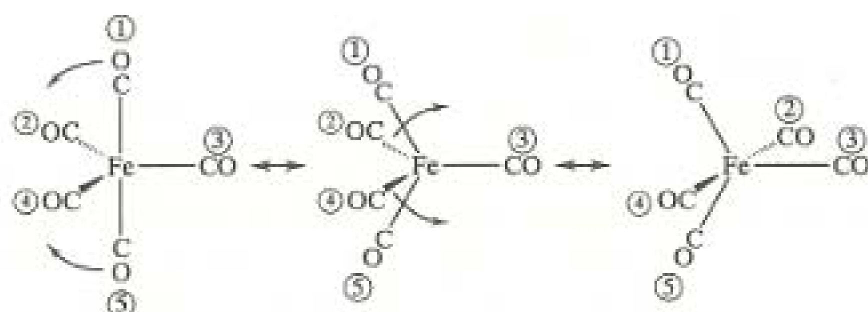


Figura 3.18. El mecanismo de Berry para la interconversión de las formas bipirámide trigonal y pirámide cuadrada de $Fe(CO)_5$, un compuesto fluxional representativo. Un ligando determinado puede ocupar una posición axial en una de las bipirámides trigonales y una ecuatorial en la otra.

carbonilo indica que este mecanismo hace que un determinado ligando pase fácilmente de la posición axial a la ecuatorial. Esta interconversión se da a menudo tan rápidamente que no hay ningún método físico, ni siquiera la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR)[1], que pueda distinguir entre los ligandos axiales y ecuatoriales de la bipirámide trigonal. Algunas veces, a bajas temperaturas, se puede disminuir la velocidad de esta interconversión, hasta el punto en que los ligandos axiales y ecuatoriales se puedan identificar.

Ciertamente no todos los compuestos de coordinación pentacoordinados son fluxionales. En la Tabla 3.2 se muestran algunos ejemplos de especies que adoptan o una configuración de pirámide cuadrada o de bipirámide trigonal. Sin embargo, observa que el anión pentacianoniquelato(II), $Ni(CN)_5^{3-}$, presenta ambas formas. De hecho, se pueden encontrar ambas formas en el mismo compuesto, $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5] \cdot 1{,}5H_2O$.

Hemos visto que la configuración octaédrica es la geometría que más predomina en compuestos de coordinación. Sin embargo, tanto en la Tabla 3.2 como en la Figura 3.17 se muestra un compuesto de geometría de prisma trigonal, un ejemplo poco habitual para un número de coordinación 6. Hay muchas evidencias que indican que la interacción entre los átomos de azufre estabiliza el prisma trigonal con respecto a la configuración octaédrica esperada.

El número de coordinación 7 realmente tiene al menos tres geometrías que, de nuevo, tienen una energía muy similar. En muchos casos, los números de coordinación superiores sólo se dan con metales voluminosos (normalmente metales de la segunda y tercera serie de transición) y/o ligandos pequeños como el fluoruro. Una situación similar se da para los números de coordinación 8 y 9. En la Tabla 3.2 y en la Figura 3.17 se muestran ejemplos representativos de estos números de coordinación superiores.

3.6. ISOMEROS ESTRUCTURALES

Los isómeros estructurales se han definido en la Tabla 3.1 como aquellos con distinto número y tipo de enlaces químicos. Hay muchas denominaciones

[1] Del inglés *nuclear magnetic resonance.*

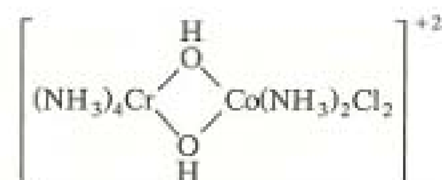
diferentes de estos isómeros pero nos vamos a limitar a tres: coordinación, ionización y enlace.

Isómeros de coordinación son aquellos que se caracterizan por el intercambio de ligandos entre las esferas de coordinación. $[Pt^{II}(NH_3)_4][Pt^{IV}Cl_6]$ y $[Pt(NH_3)_3Cl][Pt(NH_3)Cl_5]$ son un grupo de compuestos de este tipo. Dos compuestos con el mismo número y tipo de átomos pero con diferentes números y tipos de enlaces químicos, se caracterizan por el intercambio de una molécula de amoníaco y un cloruro entre las esferas de coordinación plano cuadrada del platino(II) y octaédrica del platino(IV). Un segundo grupo de isómeros en los que se da un intercambio de ligandos entre Co(III) y Cr(III) es $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ y $[Co(NH_3)_5CN][Cr(NH_3)(CN)_5]$. En la Figura 3.19 se muestra un tercer ejemplo en el que los dos metales coordinados están unidos por ligandos puente.

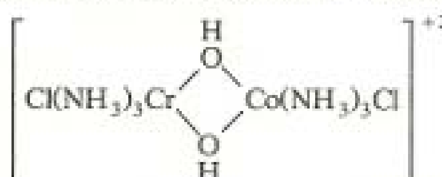
Isómeros de ionización son aquellos que se caracterizan por el intercambio de grupos entre la esfera de coordinación y los contraiones. Por ejemplo, en el compuesto $[CoCl(en)_2(NO_2)]SCN$, el contraión tiocianato se puede cambiar por un ligando cloruro o nitrito de la esfera de coordinación para dar lugar a $[Co(en)_2(NO_2)SCN]Cl$ y $[CoCl(en)_2SCN)]NO_2$, respectivamente. $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ y $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ son isómeros de ionización en los que el contraión cloruro se cambia por moléculas de agua de la esfera de coordinación. Una vez fuera de la esfera de coordinación, los ligandos agua se transforman en moléculas de agua de hidratación.

Isómeros de enlace son aquellos que se dan cuando un ligando ambidentado (ver Capítulo 2, pág. 25) cambia su átomo coordinado. El primer ejemplo que se ha descrito de isomería de enlace incluye al ion nitrito, NO_2^-. La estructura de Lewis de este anión implica las estructuras de resonancia que se muestran en la Figura 3.20*a*. El híbrido de resonancia, Figura 3.20*b*, presenta la densidad electrónica π distribuida entre los tres átomos del anión. La estructura del híbrido indica que los átomos de oxígeno y de nitrógeno tienen un par de electrones que pueden donar al átomo metálico. Si el átomo de nitrógeno es el átomo que se coordina, entonces el ligando se denomina *nitro*, mientras que si es el oxígeno el que está unido, el ligando se denomina *nitrito*. Los complejos con nitrito no sólo fueron los primeros, sino que todavía siguen siendo el ejemplo más común de isomería de enlace.

En 1894, Jørgensen preparó dos formas del compuesto que actualmente se formula como $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$. Una forma era amarilla y la otra roja. Este pasó a ser el primer ejemplo de isomería de enlace conocido. Uno es el nitro (N-unido), el otro nitrito (O-unido). Pero ¿cuál es cuál? Jørgensen y Werner abordaron juntos este problema, pero es importante resaltar que ellos no disponían de ninguno de los maravillosos instrumentos que se utilizan hoy en día para distinguir entre ambos isómeros. No obstante, compararon los colores de las dos formas con los de otros complejos conocidos. Los compuestos que se sabía que contenían seis interacciones Co^{3+}—N, como los cationes $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ y $[Co(en)_3]^{3+}$, eran siempre amarillos. Por otro lado, los compuestos que contenían cinco enlaces Co^{3+}—N y un enlace Co^{3+}—O, como $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ y $[Co(NH_3)_5NO_3]^{2+}$, eran rojos. Por tanto, dedujeron



Tetraminocromo(III)-μ-dihidroxodiaminodiclorocobalto(III)



Triaminoclorocromo(III)-μ-dihidroxotriaminoclorocobalto(III)

Figura 3.19. Dos isómeros de coordinación de un catión con ligandos puente.

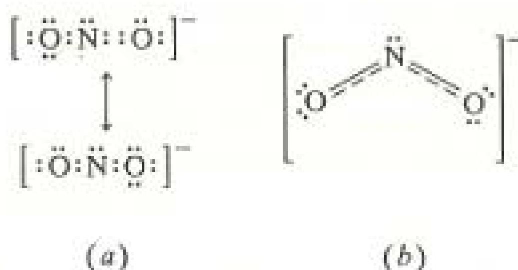


Figura 3.20. (*a*) Dos estructuras resonantes y (*b*) el híbrido de resonancia del ion nitrito, NO_2^-.

que el isómero amarillo era el N-unido (nitro) y el rojo era el O-unido (nitrito).

Las fórmulas correctas y sus nombres correspondientes son



$[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ (amarillo)

Cloruro de pentaminonitrocobalto(III)



$[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ (rojo)

Cloruro de pentaminonitritocobalto(III)

El ion tiocianato, SCN^-, también se sabe que forma varios isómeros de enlace. En el compuesto $[Co(NH_3)_5NCS]^{2+}$, similar al pentaminocobalto(III) mencionado anteriormente, el ligando se une por el nitrógeno. Sin embargo, en el compuesto pentacianocobalto(III) correspondiente, el ligando se une por el azufre. Las fórmulas completas y sus nombres correspondientes son



$[Co(NH_3)_5NCS]Cl_2$

Cloruro de pentaminoisotiocianatocobalto(III)



$K_3[Co(CN)_5SCN]$

Pentacianotiocianatocobaltato(III) de potasio

Hay algunos ejemplos aislados en los que el cianuro, CN^-, actúa como un ligando ambidentado.

Un ejemplo se da en los complejos de cobalto(III) con el ligando tetradentado trietilenotetramina (trien), $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$:



$[Co(CN)_2(trien)]^+$

Catión diciano(trietilenotetramina)cobalto(III)



$[Co(NC)_2(trien)]^+$

Catión diisociano(trietilenotetramina)cobalto(III)

RESUMEN

Para poder discutir las estructuras de los compuestos de coordinación, se han definido en primer lugar los distintos tipos de isómeros, compuestos que tienen el mismo número y tipo de átomos pero que difieren en sus propiedades químicas. Los estereoisómeros tienen el mismo número y tipo de enlaces químicos, mientras que los isómeros estructurales no. Los estereoisómeros se pueden subdividir en isómeros geométricos y ópticos.

Los isómeros ópticos son quirales, es decir, tienen «forma de mano» o se presentan en formas dextro y levo denominadas enantiómeros, que giran el plano de la luz polarizada en sentidos opuestos. Una mezcla racémica contiene el mismo número de ambos enantiómeros.

Para determinar rápidamente si un compuesto es o no quiral se debe buscar la existencia de algún plano especular interno. Una molécula que no tiene un plano de este tipo siempre es quiral u ópticamente activa y se nombra, generalmente, según el sistema de nomenclatura *R* (*rectus* o diestra)/*S* (*sinister* o siniestra).

La geometría que más frecuentemente se encuentra en química de coordinación es la octaédrica. Considerando un compuesto de fórmula MA_6 y sustituyendo sucesivamente los ligandos monodentados A por otros denominados B y C, se obtienen muchos isómeros diferentes. MA_4B_2 tiene dos isómeros geométricos denominados cis y trans. MA_3B_3 también tiene dos isómeros geométricos que se denominan, generalmente, facial (*fac*-) y meridional (*mer*-). El compuesto de fórmula general $MA_2B_2C_2$ tiene cinco isómeros geométricos, uno de los cuales es quiral.

La actividad óptica se da también en moléculas que contienen ligandos quelantes (A—A). Por ejemplo, un compuesto de fórmula general $M(A—A)_2B_2$ tiene dos isómeros geométricos, uno de los cuales es quiral. Los compuestos tris- quelatos $M(A—A)_3$ de forma de hélice son siempre quirales. Werner y sus colaboradores utilizaron la actividad óptica de este tipo de complejos para probar que las esferas de coordinación de muchos de sus compuestos de cobalto eran octaédricas. Después de veinte años de trabajo, la teoría de la coordinación de Werner fue totalmente aceptada y él recibió el Premio Nobel de química en 1913. En oposición a Werner y a sus colaboradores, los demás afirmaban que el carbono era de alguna manera el responsable de la quiralidad, por ello, para obtener la prueba positiva final, prepararon un compuesto quiral que no tenía ningún átomo de carbono.

El número de coordinación 4 es el segundo en frecuencia después del número de coordinación 6. El número de coordinación 4 presenta generalmente dos geometrías. Los compuestos plano cuadrados, que pocas veces son quirales, a menudo tienen isómeros geométricos. Los compuestos tetraédricos, debido a que todas las posiciones de un tetraedro son adyacentes entre sí, no pueden tener isómeros geométricos. Hay muy pocos ejemplos de compuestos tetraédricos quirales que se dan si el propio ligando es asimétrico. En los últimos treinta años se han descubierto otros números de coordinación, que no se conocían en la época de Werner, debido al avance de las técnicas de determinación de estructuras. Los compuestos fluxionales tienen dos o más configuraciones químicamente equivalentes que se interconvierten tan rápidamente que las medidas físicas no son capaces de distinguir una de otra.

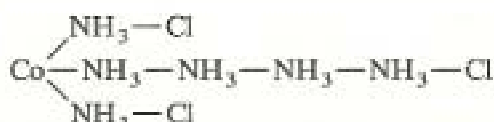
Los isómeros estructurales son aquellos que difieren en el número y tipo de enlaces químicos y se pueden subdividir en isómeros de coordinación, de ionización y de enlace. Los isómeros de coordinación se caracterizan por un intercambio de ligandos entre las esferas de coordinación, mientras que en los isómeros de ionización se da un intercambio entre las esferas de coordinación y los contraiones. Los isómeros de enlace se dan cuando un ligando ambidentado cambia su átomo coordinado. La mayoría de los isómeros de enlace lo son debido a la presencia de ligandos nitrito (NO_2^-), tiocianato (SCN^-) y cianuro (CN^-).

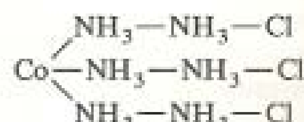
PROBLEMAS

3.1. La fórmula de dos compuestos es C_2H_6O. Uno se conoce como alcohol de uva o etanol y se forma por la unión del radical etilo (C_2H_5—) al grupo hidroxilo (—OH), mientras que el segundo, dimetil éter, que es un disolvente orgánico muy volátil no apto para la ingestión humana, se forma por la unión de dos grupos metilo (CH_3—) a un átomo de oxígeno central. Clasifica estos compuestos: ¿son (*a*) isómeros, (*b*) isómeros estructurales, (*c*) estereoisómeros? Se les podría aplicar mas de uno de estos términos.

3.2. Considera una hamaca como la que se utiliza generalmente para descansar al sol en días cálidos de verano. Se puede extender hasta que presente una configuración aproximadamente plana semejante a una camita, o se puede hacer parecer a una silla, o se puede plegar para almacenarla. ¿A qué se parecen más estas tres formas, a los isómeros estructurales o a los estereoisómeros? Razona brevemente tu respuesta.

3.3. Considera las dos formulaciones siguientes, según la teoría de la concatenación, de la estructura de $CoCl_3 \cdot 6NH_3$. ¿Se pueden considerar isómeros estructurales o estereoisómeros? Explica brevemente tu respuesta.





3.4. Los isómeros que se muestran en la Tabla 2.2, para las esferas de coordinación plano hexagonal y prisma trigonal, ¿son isómeros estructurales o estereoisómeros? Justifica brevemente tu respuesta.

3.5. Mira con atención un par de tijeras. ¿Tienen o no un plano especular interno? En base a esta observación, ¿son las tijeras quirales o no?

3.6. Explica cuidadosamente en un párrafo bien pensado y con tus propias palabras, qué significa decir que una molécula es ópticamente activa.

3.7. Los isómeros que se muestran en la Tabla 2.2 para esferas de coordinación plano hexagonal ¿son isómeros geométricos o isómeros ópticos? En caso de que algunos de ellos sean isómeros geométricos, ¿cuál es quiral? Justifica brevemente tus respuestas.

3.8. En la Tabla 2.2, se muestran isómeros para esferas de coordinación de prisma trigonal, ¿son isómeros geométricos o isómeros ópticos? En caso de que algunos de ellos sean isómeros geométricos, ¿cuál es quiral? Justifica brevemente tus respuestas.

3.9. Vuelve a dibujar la estructura del ion tetracloroplatinato(II) que se muestra en la Figura 3.3*a*. Al lado dibuja su imagen especular. ¿Se pueden superponer estas imágenes especulares entre sí? ¿Qué conclusión puedes sacar de este ejercicio con respecto a la quiralidad de este anión? ¿Es la misma conclusión a la que se llega deduciendo si la molécula tiene algún plano especular interno?

3.10. Vuelve a dibujar la estructura del ion bromodicloroyodozincato(II) que se muestra en la Figura 3.3*b*. Al lado dibuja su imagen especular. ¿Se pueden superponer estas imágenes especulares entre sí? ¿Qué conclusión puedes sacar de este ejercicio con respecto a la quiralidad de este anión? ¿Es la misma conclusión a la que se llega deduciendo si la molécula tiene algún plano especular interno?

3.11. Vuelve a dibujar la estructura de la molécula bromoclorofluoroyodometano que se muestra en la Figura 3.3*c*. Al lado dibuja su imagen especular. ¿Se pueden superponer estas imágenes especulares entre sí? ¿Qué conclusión puedes sacar de este ejercicio con respecto a la quiralidad de esta molécula? ¿Es la misma conclusión a la que se llega deduciendo si la molécula tiene algún plano especular interno?

3.12. En un principio se pensó que los cuatro átomos unidos a un carbono tetravalente ocupaban los vértices de un cuadrado. Sin embargo, si los cuatro átomos unidos al átomo de carbono eran diferentes, se descubrió que las moléculas resultantes eran ópticamente activas. ¿Cuál es más adecuada para explicar la quiralidad de esta molécula (*a*) una molécula plano cuadrada y/o (*b*) una molécula tetraédrica? Justifica brevemente tu respuesta.

3.13. Explica, con tus propias palabras, las condiciones de quiralidad en función de (*a*) la superposición de imágenes especulares y (*b*) la presencia de un plano especular interno.

3.14. Dados AlClBrI y PClBrI, dibuja un diagrama que muestre la fórmula molecular de estas moléculas y después dibuja sus imágenes especulares. ¿Cuál de estas especies tiene imágenes especulares superponibles? ¿Alguna de estas especies es quiral?

3.15. De las moléculas que se dan en el Problema 3.14, ¿cuáles tienen algún plano especular interno? Dibuja el plano en el diagrama de la fórmula molecular de las que lo tengan. ¿Alguna de estas especies es quiral?

3.16. ¿Esperas que sea quiral alguno de los isómeros geométricos posibles del PF_2Cl_3? ¿Por qué sí o por qué no? Dibuja diagramas que justifiquen tu respuesta.

3.17. Dibuja las fórmulas estructurales de los siguientes compuestos:

(*a*) *cis*-clorocarbonilobis(trifenilfosfina)iridio(I).
(*b*) nitrato de *trans*-cloronitrotetraminocromo(III).
(*c*) nitrato de *trans*-diamino-*trans*-bis(piridina)dinitritocobalto(III).

3.18. ¿Cuántos planos especulares internos adicionales hay en las cuatro primeras partes de la Figura 3.6? Dibuja los diagramas que incluyan estos planos adicionales.

***3.19.** Dibuja y nombra todos los estereoisómeros posibles de:

(*a*) $[Fe(NH_3)_3(H_2O)ClF]$.
(*b*) $[Fe(NH_3)_2(H_2O)_2ClF]NO_2$.

3.20. Dibuja las fórmulas estructurales de los compuestos siguientes:

(*a*) *trans*-diclorobis(oxalato)cobaltato(III) de potasio.
(*b*) (acetilacetonato)-*cis*-dicloro-*trans*-bis(trifenilarsina)renio(III).

¿Alguno de estos compuestos es quiral? Razona brevemente tu respuesta.

3.21. Escribe las fórmulas de las moléculas o iones siguientes:

(*a*) trioxalatocromato(III).
(*b*) *cis*-dicloro(etilenodiamina)platino(II).

¿Alguno de estos compuestos es quiral? Razona brevemente tu respuesta.

3.22. Escribe las fórmulas de los compuestos siguientes:

(*a*) (etilenodiaminatetracetato)cobaltato(III).
(*b*) dicloro(nitrilotriacetato)cromato(III).

¿Alguno de estos compuestos es quiral? Razona brevemente tu respuesta.

3.23. Explica brevemente por qué la síntesis y la resolución de los complejos de cobalto que contienen agentes quelantes fue decisiva para establecer la validez de la teoría de la coordinación de Werner.

3.24. Dibuja diagramas que muestren las estructuras de todos los estereoisómeros de $[CoCl_2(en)_2]Cl$ y nómbralos.

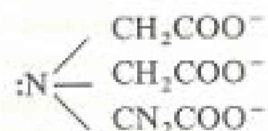
3.25. Jørgensen sintetizó el $[CoCl_2(en)_2]Cl$ que se sabía que presentaba dos formas que se denominaban por sus colores: violeo (cis) y praseo (trans). Werner dijo que la existencia de estos dos (y sólo dos) isómeros era una prueba de que la esfera de coordinación era octaédrica. Debido a que la etilenodiamina es un ligando bidentado, solamente se puede situar en disposición cis, ¿cuántos isómeros geométricos tendría este compuesto si se supone una esfera de coordinación de prisma trigonal? De ellos, ¿cuántos serían quirales?

3.26. En 1901 Edith Humphrey, un estudiante de doctorado de Alfred Werner, sintetizó dos isómeros del nitrato de bis(etilenodiamina)dinitrocobalto(III). Dibuja los diagramas que muestren las estructuras de todos los estereoisómeros posibles de este compuesto.

3.27. La primeras investigaciones de Werner sobre la posibilidad de formas quirales en compuestos de coordinación se publicaron en 1899, en las que se describió el cloruro de bis(etilenodiamina)oxalatocobalto(III). ¿Cuántos isómeros geométricos y ópticos tiene este compuesto? Dibuja diagramas que muestren las estructuras moleculares de estos isómeros.

***3.28.** Si el compuesto de la Figura 3.15 fuera realmente tetraédrico en vez de plano cuadrado, como se muestra en la figura, ¿seguiría siendo quiral? Justifica brevemente tu respuesta.

3.29. El nitrilotriacetato (NTA), $N(CH_2COO)_3^{3-}$, es un ligando tetradentado con la siguiente estructura:



Imagínate que formas el compuesto de coordinación siguiente:


$K_2[CoCl(NTA)(SCN)]$

(*a*) Nombra el compuesto.
(*b*) Determina el número de estereoisoméros que tendría el compuesto anterior si fuera octaédrico. Deduce el número de especies que son quirales.

3.30. ¿Cuántos estereoisómeros tendría el compuesto del Problema 3.29 si su geometría fuera de prisma trigonal? Deduce el número de especies que son quirales.

3.31. Dado el compuesto $Ni(gly)_2$. ¿Sería ópticamente activo si fuera tetraédrico? ¿Y si fuera plano cuadrado? Argumenta brevemente tu respuesta.

3.32. (*a*) Dibuja la estructura de Lewis del ion nitrato y argumenta su capacidad de actuar como un ligando ambidentado.
(*b*) ¿Por qué aseguraron Jørgensen y Werner que el catión complejo $[Co(NH_3)_5NO_3]^{2+}$ contenía cinco interacciones Co^{3+}—N y una Co^{3+}—O?

3.33. Explica brevemente por qué el cloruro de bis(etilenodiamina)dinitritocobalto(III), al contrario que el cloruro de bis(etilenodiamina)dinitrocobalto(III), debería ser del mismo color que el cloruro de bis(etilenodiamina)dinitratocobalto(III).

3.34. Cuando Edith Humphrey, estudiante de Werner, sintetizó por primera vez las sales complejas de fórmula $[Co(en)_2(NO_2)_2]X$, pensaron que el nitrito estaba enlazado por el O (O-unido). Posteriormente se identificaron enlaces con el N (N-unido). Escribe las fórmulas y nombra los dos isómeros de enlace de este compuesto en el que X es $AuCl_4^-$.

3.35. Dibuja la estructura de Lewis del ion tiocianato que contiene un enlace triple carbono-nitrógeno. Si el tiocianato se une a un metal a través del átomo de azufre, los estudios muestran que el ángulo M—S—C es aproximadamente de 108-109°, pero si se une a través del átomo de nitrógeno, el ángulo de enlace M—N—C es lineal. En base a la estructura de Lewis para SCN^-, razona brevemente esta diferencia.

3.36. Dibuja la estructura de Lewis del ion cianuro, CN^-. ¿Esperarías que las uniones de las formas ciano e isociano de este ligando ambidentado, M—C—N y M—N—C, tuvieran forma lineal o angular? Justifica brevemente tu respuesta.

***3.37.** En base a las respuestas que has dado a los Problemas 3.35 y 3.36, además de lo que sabes del amoníaco como ligando, deduce por qué en el $[Co(NH_3)_5NCS]Cl_2$ el tiocianato se une por el nitrógeno (N-unido) pero en el $K_3[Co(CN)_5SCN]$ se une por el S (S-unido). Ten en cuenta en tu respuesta el espacio que ocupan ambas formas del ligando tiocianato, S-unido y N-unido.

3.38. El *trans*-bis(etilenodiamina)ditiocianatocobre(II) forma tres isómeros de enlace. Escribe las fórmulas estructurales y nombra cada isómero.

3.39. ¿Cuántos isómeros de coordinación se pueden formar partiendo de $[Cu(NH_3)_4][PtBr_4]$? Escribe la fórmula de cada isómero y nómbralos.

3.40. Escribe la fórmula y nombra un isómero de ionización *o* uno de coordinación de los compuestos siguientes:

(*a*) $[Co(NH_3)_5(NO_3)]SO_4$.
(*b*) $[Cr(en)_3][Cr(C_2O_4)_3]$.

Indica el tipo de isomerización aplicable a cada caso.

3.41. Escribe la fórmula y nombra un isómero de ionización *o* uno de coordinación de los compuestos siguientes:

(*a*) $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$.
(*b*) $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$.

Indica el tipo de isomerización aplicable a cada caso.

3.42. Da un ejemplo de todos los tipos de isómeros que sean posibles: geométricos, ópticos, de enlace, coordinación, e ionización para el compuesto de fórmula $[Pt(NH_3)_4(C_2O_4]Cl_2$, escribiendo las fórmulas o dibujando las estructuras. Nombra cada compuesto que representes como ejemplo.

3.43. Da un ejemplo de todos los tipos de isómeros que sean posibles: geométricos, ópticos, de enlace, coordinación, e ionización para el compuesto de fórmula $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$, escribiendo las fórmulas o dibujando las estructuras. Nombra cada compuesto que representes. Para simplificar imagínate que los iones nitrito que actúan como ligandos en un compuesto dado, están todos unidos por el N o por el O.

3.44. Da un ejemplo de todos los tipos de isómeros que sean posibles: geométricos, ópticos, de enlace, coordinación, e ionización para el compuesto de fórmula $[VCl_2(en)_2]NO_2$, escribiendo las fórmulas o dibujando las estructuras. Nombra cada compuesto que representes. Para simplificar, imagínate que los iones nitrito que actúan como ligandos en un compuesto dado, están todos unidos por el N o por el O.

CAPITULO

4

TEORIAS DE ENLACE EN LOS COMPUESTOS DE COORDINACION

En los dos últimos capítulos hemos estudiado la historia, nomenclatura y estructuras de los compuestos de coordinación. En este tratamiento previo hemos introducido el enlace covalente coordinado (M—L) en el que el ligando cede un par de electrones al átomo o ion metálico. Ahora ya podemos estudiar detalladamente la naturaleza del enlace M—L. ¿Es ante todo una interacción iónica entre los electrones del ligando y el ion metálico con carga positiva? O ¿se debe describir mejor el enlace M—L si se considera de naturaleza predominantemente covalente? Sea cual sea la naturaleza del enlace, la descripción de las interacciones M—L deben explicar: 1) la estabilidad de los complejos de los metales de transición; 2) sus características electrónicas y magnéticas, y 3) la variedad de colores llamativos que presentan estos compuestos.

En este capítulo desarrollaremos varias teorías de enlace que se han aplicado a los compuestos de coordinación de Werner. Veremos que los diagramas de puntos de Lewis se aplicaron a los compuestos de coordinación y que la familiar regla del octete se tradujo, en estos compuestos, como la regla del número atómico efectivo. Poco después, en los años treinta, se elaboraron varias teorías, teoría del campo cristalino (CFT)[1], teoría de enlace de valencia (VBT)[2] y teoría de orbitales moleculares (MOT)[3] y, posteriormente, se desarrolló una intensa lucha para determinar la base teórica más efectiva del enlace en los complejos de metales de transición. Debido a que la teoría de enlace

[1] CFT. Del inglés *crystal field theory*.
[2] VBT. Del inglés *valence bond theory*.
[3] MOT. Del inglés *molecular orbital theory*.

de valencia apenas se utiliza, sólo se tratará en este capítulo y muy brevemente. A pesar de ser muy prometedora, la teoría de orbitales moleculares es bastante abstracta y de difícil cuantificación. Esto hace que la teoría del campo cristalino (en la que el enlace M—L se considera como de naturaleza puramente electrostática) sea el mejor de los tres enfoques para explicar el enlace en los compuestos de coordinación, particularmente a un nivel de introducción a la química inorgánica.

4.1. PRIMERAS TEORIAS DE ENLACE

Teoría ácido-base de Lewis

Según se ha representado en la Figura 2.1 y esquematizado en el resumen del Capítulo 2, las teorías de enlace viables empezaron a surgir en los años veinte a partir del modelo mecano-cuántico del átomo. G. N. Lewis propuso en los años veinte sus ahora familiares diagramas electrónicos de puntos y la regla del octete para compuestos simples, y a finales de la década Nevil Sidgwick aplicó estas reglas a los compuestos de coordinación. Y fue éste quien propuso la idea del enlace covalente coordinado al que nos hemos referido en capítulos anteriores.

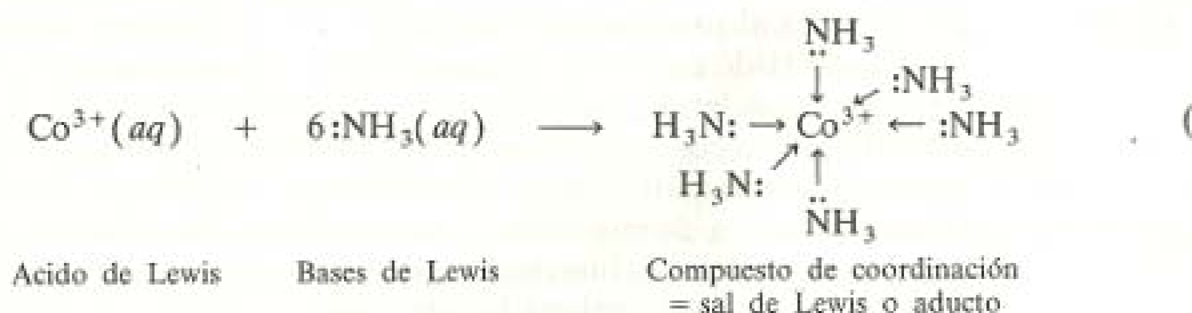
Para situar las diversas descripciones del enlace M—L en su perspectiva histórica, empezamos con una breve revisión de las teorías ácido-base. Al final del siglo XIX, las ideas de Svante Arrhenius acerca de la existencia de iones en las soluciones acuosas de sales, ácidos y bases condujeron a la clasificación de ácidos y bases como sustancias que liberan iones hidrógeno (H^+) o hidróxilo (OH^-), respectivamente. Aunque hoy en día se consideran limitadas, las definiciones de Arrhenius todavía son útiles para clasificar algunos compuestos y las reacciones a las que dan lugar. Posteriormente, a principios de los años veinte J. N. Brønsted y Thomas Lowry, independientemente, propusieron una teoría más general que clasificaba a los ácidos como donadores de protones y a las bases como aceptoras de protones. La teoría de Brønsted-Lowry no se limitaba a soluciones acuosas, no requería la presencia de grupos hidróxido en una base y abarcaba más compuestos como ácidos y bases. Demostró ser más amplia y más útil como teoría ácido-base que la de Arrhenius.

Lewis propuso una teoría de ácidos y bases todavía más amplia y útil, al final de los años veinte y principio de los treinta. Clasificó los ácidos como aceptores de pares de electrones y las bases como donadores de pares de electrones, liberando así totalmente a la teoría ácido-base de su anterior dependencia de la presencia de hidrógeno. La ventaja de la teoría de Lewis es que permite clasificar como ácido-base un mayor número de reacciones que las teorías y definiciones de Arrhenius o de Brønsted-Lowry. El ejemplo clásico que se utiliza para demostrar la naturaleza más general de la teoría de Lewis, es la reacción en fase gaseosa entre trifluoruro de boro y amoníaco que se representa en la Ecuación (4.1). Observa que BF_3 no puede aportar iones hidrógeno en solución ni ser un donador de protones como se requiere en las teorías de Arrhenius y Brønsted-Lowry, respectivamente. Análogamente, el

amoníaco no puede aportar iones hidroxilo en solución ni actuar como aceptor de protones. Por tanto, esta reacción no es una reacción ácido-b según estas definiciones más restrictivas. El trifluoruro de boro es, sin embar un aceptor de pares de electrones y el amoníaco un donador de pares electrones, por tanto la reacción puede clasificarse como ácido-base según definiciones de Lewis. (En cierto modo, el producto de la reacción entre ácido de Lewis y una base de Lewis se podría denominar una *sal de Lewis.* embargo, el término más técnico para estos productos es un *aducto de Lew*



Sidgwick aplicó estas ideas a los compuestos de coordinación. El obse que compuestos como los complejos amoniacales de cobalto, descritos hábilmente por la teoría de coordinación de Alfred Werner, se pueden clas car también como aductos de Lewis. La Ecuación (4.2) muestra la formac del catión hexaminocobalto(III) a partir del catión Co^{3+} y seis moléculas amoníaco. Observa que el catión metálico es un aceptor de pares de electro (ácido de Lewis) y cada molécula de amoníaco es un donador de pares electrones (base de Lewis).



El compuesto de coordinación resultante se puede considerar como sal de Lewis o aducto.

Al igual que la regla del octete que se aplica a las estructuras de Lewis moléculas sencillas, la regla del *número atómico efectivo* (EAN)[4] establece en un compuesto de coordinación la suma de los electrones del metal y cedidos por los ligandos debe ser igual a los electrones del siguiente gas no Por ejemplo, en $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ el ion cobalto +3 tiene (27 − 3 =) 24 elec nes, mientras que los 6 ligandos amino ceden (6 × 2 =) 12 electrones de total de 36 electrones. También el kriptón tiene 36 electrones, el gas no situado al final del período que contiene al cobalto. Al igual que la regla octete, la regla EAN a menudo no se cumple, pero es una regla útil y con niente. Hay una gran variedad de compuestos de coordinación (por ejem

---

[4] EAN. Del inglés *effective atomic number.*

$Ni(CO)_4$, $[Pd(NH_3)_6]^{4+}$ y $PtCl_6^{2-}$) de metales de las tres series de transición que cumplen la regla EAN. Desafortunadamente, hay también un gran número de compuestos perfectamente estables (por ejemplo, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[PdCl_4]^{2-}$ y $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$) en los que no se cumple la regla EAN.

Teorías del campo cristalino, enlace de valencia y orbitales moleculares

En los años treinta, como se ha dicho en la introducción, surgieron las tres teorías (campo cristalino, enlace de valencia y orbitales moleculares) que hoy, con la ventaja de una mirada retrospectiva, reconocemos que proporcionaron caminos efectivos y útiles para visualizar el enlace en compuestos de coordinación. La teoría del campo cristalino (CFT), desarrollada en gran medida por los físicos Hans Bethe y John Van Vleck, consideraba la unión ligando-metal como una interacción exclusivamente electrostática. La CFT consideraba el efecto de un «campo» octaédrico, tetraédrico o plano cuadrado de ligandos en la energía de los orbitales atómicos del metal. Debido a la importante participación de los físicos, los químicos inorgánicos ignoraron prácticamente la CFT hasta los años cincuenta. La CFT y su versión modificada en la que se admite un cierto carácter covalente [se denomina CFT modificada o teoría del campo de ligando (LFT)[5]], es una teoría de enlace importante para los compuestos de coordinación. Uno de sus principales atractivos es su simplicidad conceptual que le da un gran valor, en particular si uno se enfrenta por primera vez al problema del enlace en los compuestos de coordinación.

La teoría de enlace de valencia (VBT), en un principio el trabajo de Linus Pauling, consideraba que el enlace se caracterizaba por el solapamiento de orbitales atómicos o híbridos de los átomos individuales. (Los orbitales atómicos se denominan algunas veces orbitales «nativos» —los originales o pertenecientes a un átomo libre— mientras que los orbitales híbridos proceden de las combinaciones lineales de estos orbitales atómicos nativos.) La VBT ha sido adecuada para explicar la estructura de muchas moléculas simples, sobre todo de las que se estudian en química orgánica. Para un compuesto de coordinación octaédrico, la teoría VBT prevé el solapamiento entre los orbitales híbridos del metal d^2sp^3 de forma octaédrica con los orbitales atómicos o híbridos apropiados de los ligandos. El ligando cede los dos electrones que constituyen el enlace M—L. A pesar de que los químicos inorgánicos visualizaron el enlace en los compuestos de coordinación hasta los años cincuenta principalmente mediante la VBT, esta teoría se dejó de utilizar debido a su incapacidad para explicar diversas propiedades magnéticas, electrónicas y espectroscópicas de estos compuestos.

La teoría de orbitales moleculares (MOT), desarrollada poco a poco por varios químicos y físicos, representa a los electrones que constituyen una molécula mediante una representación gráfica de los límites de sus ondas electrónicas bajo la influencia de dos o mas núcleos. Estos orbitales *molecula-*

[5] LFT. Del inglés *ligand field theory*.

res, al igual que los orbitales atómicos, se extienden sobre todos los átomos de la molécula. Los orbitales moleculares, como sus parientes los orbitales atómicos, se pueden organizar en niveles de energía que explican la estabilidad de las distintas moléculas. La teoría de orbitales moleculares podría parecer el mejor camino, en un análisis final, para entender el enlace químico en la mayoría de las moléculas, incluyendo los compuestos de coordinación. Conceptualmente es fácil de entender, pero su aplicación cuantitativa a moléculas poliatómicas relativamente sencillas, incluyendo compuestos de coordinación, es muy abstracta y matemática. No es adecuada para que un principiante empiece a visualizar el enlace en estos compuestos.

Una vez dados los fundamentos de los principios básicos y las principales ventajas y desventajas de las CFT, VBT y MOT no te sorprenderá que nos concentremos en la CFT para visualizar el enlace en compuestos de coordinación.

4.2. TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO

La teoría del campo cristalino supone que todas las interacciones M—L son de naturaleza puramente electrostática. Más específicamente, considera el efecto electrostático de un campo de ligandos en las energías de los orbitales de la capa de valencia del metal. Para estudiar la CFT sólo necesitamos tener en cuenta dos conceptos fundamentales: 1) la teoría culómbica de interacciones electrostáticas, y 2) la forma de los orbitales de valencia de los metales de transición, que son los orbitales *nd* ($n = 3$ para los metales de la primera serie de transición y así sucesivamente). El primer concepto sólo implica la familiar idea de repulsión y atracción entre cargas eléctricas. Cuantitativamente, la energía potencial de dos cargas Q_1 y Q_2 separadas por una distancia r viene dada por la fórmula que se muestra en la Ecuación (4.3). El segundo concepto, las formas de los orbitales *d*, requiere un desarrollo más amplio.

$$\text{Energía potencial} = \frac{Q_1 Q_2}{r} \qquad (4.3)$$

Las formas de los orbitales 3*d*

Los orbitales, como recordarás de cursos anteriores, son solamente límites o posiciones de las ondas electrónicas. En otras palabras, cuando un electrón negativo se considera una onda, tal como permite la dualidad onda-partícula, está en un área limitada alrededor del núcleo positivo y se pueden establecer ciertas representaciones de ondas permitidas u *orbitales*. (Es similar a las distintas ondas permitidas alrededor de una cuerda de guitarra o de una cabeza de timbal.) Las formas de los distintos orbitales representan la probabilidad de encontrar al electrón en el área alrededor del núcleo de un átomo. Estos orbitales se describen por un grupo de números cuánticos (n, l, m) y cada uno tiene una energía característica. En la Figura 4.1 se muestran los orbitales

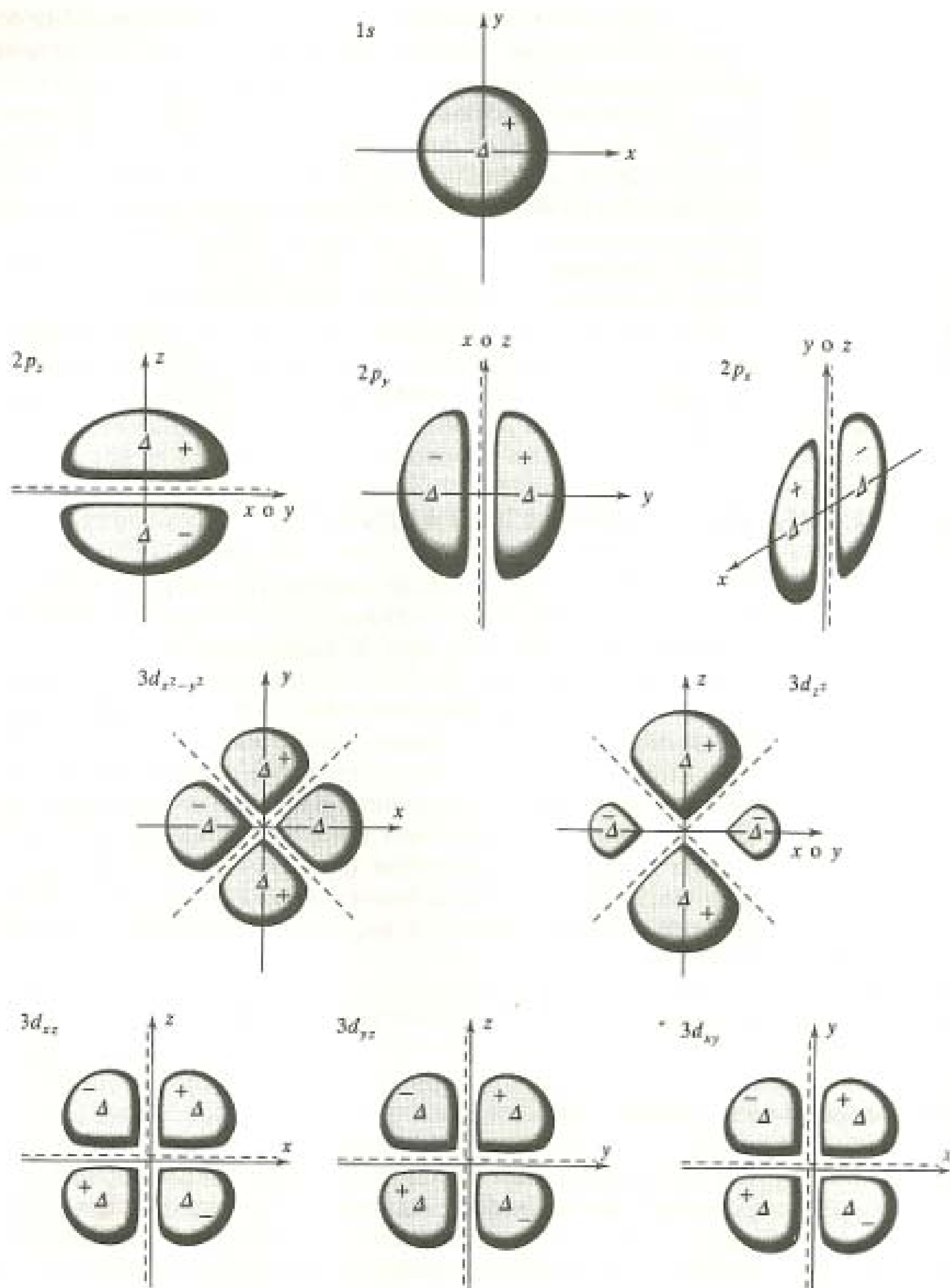


Figura 4.1. Representaciones de la sección transversal de los orbitales hidrogenoides 1*s*, 2*p* y 3*d*. Los orbitales indican las superficies límite del 90 por 100, los signos más y menos representan las fases y los triángulos representan los puntos de máxima probabilidad electrónica. Los nodos se indican con líneas discontinuas.

hidrogenoides (generados por un sistema de un único electrón, de los que el más característico es el átomo de hidrógeno). En la Figura 4.2 se muestran las energías relativas de los orbitales 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 4*s* y 3*d* en un metal de la primera serie de transición.

Es necesario mencionar algunos detalles acerca de los orbitales que se representan en estas figuras. Primero, deberías reconocer (en la Figura 4.2) la representación característica de un diagrama de niveles de energía. En un nivel (orbitales con el mismo número cuántico principal n) los orbitales se dividen en subniveles (los que tienen el mismo número cuántico orbital l). Por ejemplo, los orbitales de $n = 3$ se dividen en subniveles 3*s*, 3*p* y 3*d* que aumentan en energía al aumentar l de 0 a 1 y a 2. Deberías recordar, también, que los tres orbitales 3*p* así como los cinco orbitales 3*d* están degenerados; esto quiere decir que tienen la misma energía. El efecto de un campo de ligandos en la energía de los cinco orbitales *nd* es el principal enfoque de la CFT.

Al examinar detalladamente la Figura 4.1, te puede sorprender la forma casi esférica (o circular en dos dimensiones) de los orbitales *p* y *d*. En muchos cursos introductorios (y particularmente por los modelos que se muestran generalmente en estos cursos) estos orbitales parecen balones atados al núcleo. De hecho, una representación gráfica más precisa es la que se da en la Figura 4.1. Cada uno de estos orbitales, representados en diagramas bidimensionales de una sección transversal, parece como si se hubieran recortado de una pieza circular de «tela». Las líneas exteriores más gruesas, representan la superficie límite del 90 por 100 (dentro de la cual el electrón estará el 90 por 100 del tiempo), mientras que las líneas discontinuas representan nodos, áreas en las que el electrón tiene una probabilidad de estar de cero. Los signos mas y menos indican la fase del orbital en un área dada, mientras que los pequeños triángulos muestran los puntos de máxima probabilidad electrónica en un «lóbulo» determinado del orbital. Los orbitales tridimensionales actuales se pueden visualizar rotando los lóbulos de los diagramas bidimensionales de la

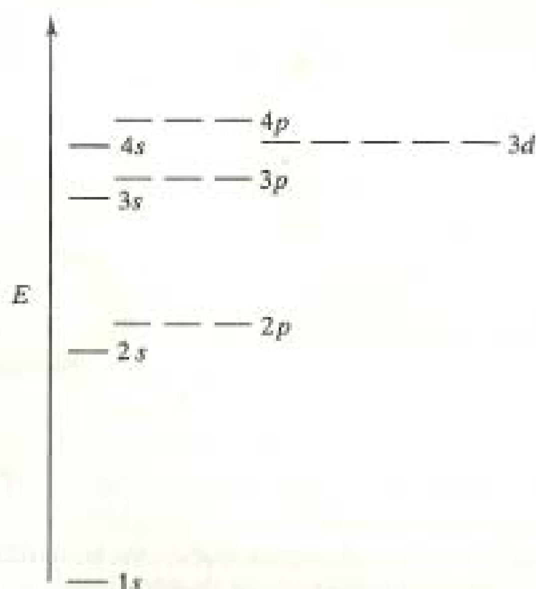


Figura 4.2. Energías relativas de los orbitales atómicos de un átomo polielectrónico como es un metal de la primera serie de transición.

sección transversal, alrededor del eje o de los ejes apropiados. Por ejemplo, el orbital $3d_{z^2}$ tridimensional se genera rotando la sección transversal bidimensional alrededor del eje z, como se muestra en la Figura 4.3. No es muy sorprendente que, debido a las formas indicadas, la suma de las probabilidades electrónicas en un subnivel dado ($3p$ o $3d$, por ejemplo) sea una esfera.

Una de las principales diferencias entre los tres orbitales p y los cinco orbitales d es que, mientras el primer grupo tiene tres orbitales idénticos orientados respectivamente a lo largo de los ejes x, y, z, el último grupo tiene cuatro orbitales idénticos (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, y $d_{x^2-y^2}$) y uno (el d_{z^2}) que parece ser especial, esto es, algo diferente de los otros cuatro. Esta distinción entre el orbital d_{z^2} y los otros cuatro se debe explicar más detalladamente ya que, para la comprensión de la CFT, es esencial un conocimiento minucioso de las formas de los orbitales d.

En realidad, parece claro que el cálculo de la probabilidad de encontrar los electrones en varios orbitales, que realizó el matemático Schrödinger, se puede efectuar de diferentes formas obteniéndose varias soluciones. Los cinco orbitales $3d$ descritos en la Figura 4.1 son un grupo de orbitales posible. (Parece claro que son el grupo más conveniente por razones que no es necesario exponer para las siguientes explicaciones.) Otra de las soluciones del matemático Schrödinger conduce de hecho a *seis* orbitales *dependientes*. Los orbitales dependientes se llaman así porque cada uno de ellos se puede expresar como una combinación lineal de otros dos. Estos seis orbitales d dependientes son los orbitales d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} y $d_{x^2-y^2}$ que se muestran en la Figura 4.1 más dos más parecidos al $d_{x^2-y^2}$, denominados $d_{z^2-y^2}$ y $d_{z^2-x^2}$. Estos dos últimos orbitales dependientes se muestran en la parte superior de la Figura 4.4. Fíjate en que estos, al igual que el orbital $d_{x^2-y^2}$, tienen sus lóbulos orientados a lo largo de los ejes que se dan en sus denominaciones. Los seis orbitales d dependientes, como todos los que pertenecen a un mismo subnivel, están degenerados; esto es, tienen la misma energía en un átomo o ion metálico libre.

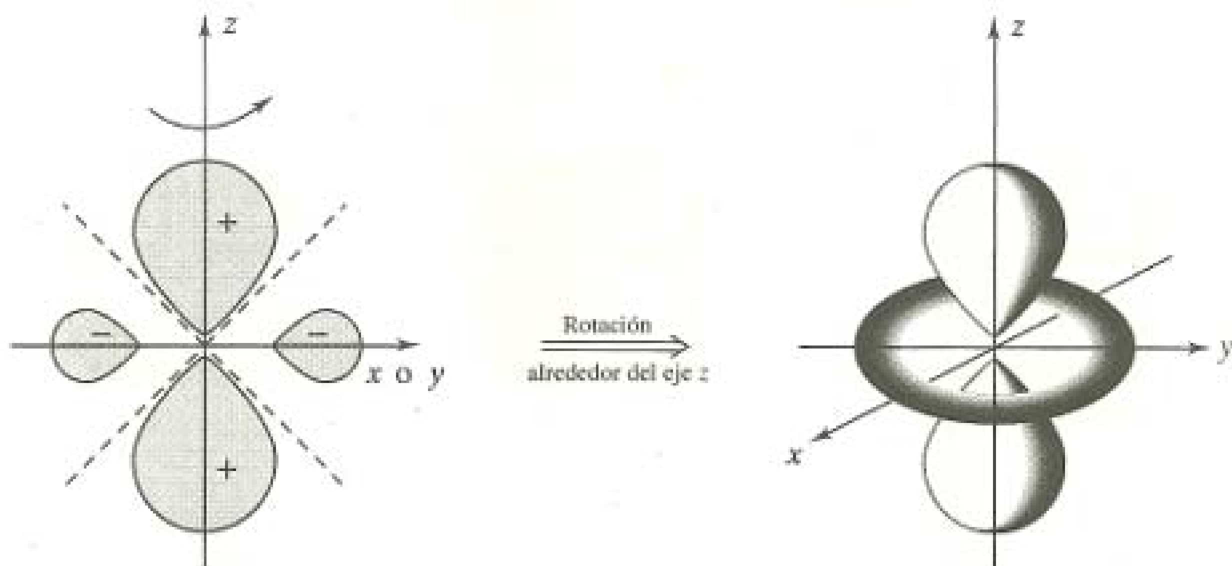
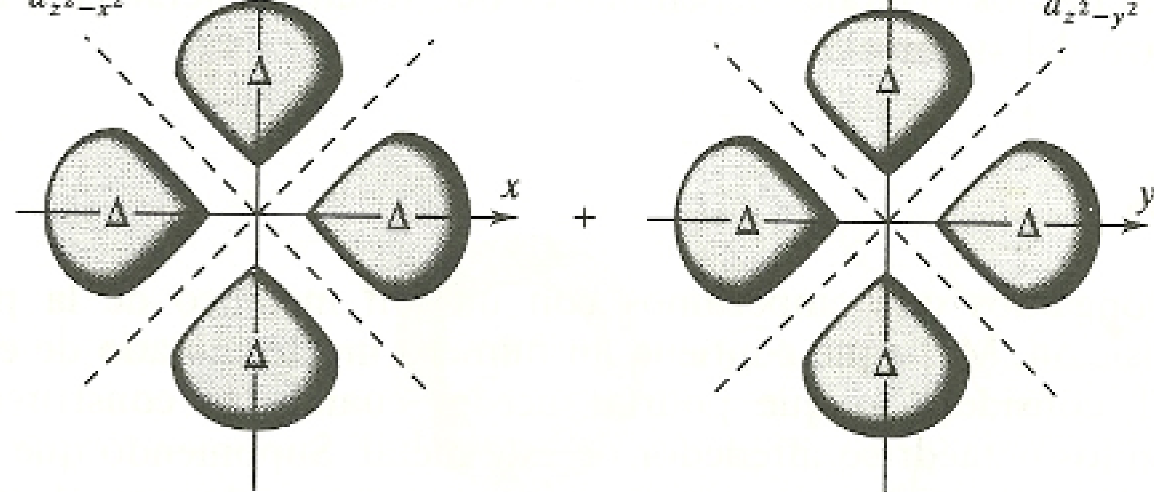


Figura 4.3. Rotación alrededor del eje z de la representación de la sección transversal de un orbital $3d_{z^2}$ que genera una representación tridimensional de este orbital.



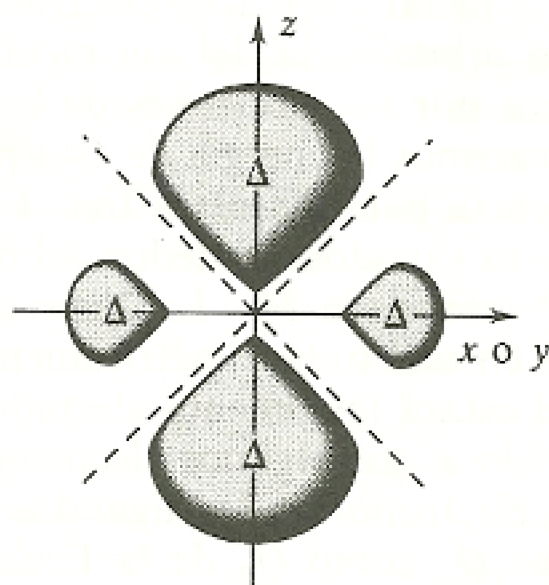


Figura 4.4. (*a*) Los orbitales dependientes $d_{z^2-x^2}$ y $d_{z^2-y^2}$. (*b*) El orbital d_{z^2} que se obtiene de la combinación lineal de los dos orbitales dependientes anteriores. Fíjate en que el orbital $3d_{z^2}$ tiene el mismo tamaño que los orbitales dependientes de los que proviene pero tiene el doble de probabilidad de encontrar al electrón a lo largo del eje $+z$ y $-z$.

Los cinco orbitales 3*d* *independientes* que utilizamos normalmente, se generan a partir de los seis orbitales *dependientes* tomando una combinación lineal (p. ej., suma) de los orbitales $d_{z^2-y^2}$ y $d_{z^2-x^2}$ para generar el orbital d_{z^2}, como se representa en la Figura 4.4. Fíjate en que en ambos orbitales dependientes hay probabilidad de encontrar a los electrones a lo largo del eje *z* positivo y negativo, pero sólo en el $d_{z^2-y^2}$ hay probabilidad a lo largo del eje *y*, mientras que sólo en el $d_{z^2-x^2}$ hay probabilidad a lo largo del eje *x*. Por tanto, cuando estos dos orbitales se suman, el orbital d_{z^2} resultante tiene el doble de probabilidad de encontrar un electrón a lo largo del eje *z* que a lo

el orbital d_{z^2} no es tan especial como parece. Es simplemente una combinación lineal de dos orbitales dependientes que resulta exactamente igual a los otros cuatro del subnivel.

Campos octaédricos

Supongamos que empezamos con un ion metálico de la primera serie de transición, M^{n+}, que contiene un número indeterminado de electrones 3*d*. La CFT considera lo que podría suceder cuando se construye un campo de ligandos octaédrico alrededor de este metal. Suponiendo que cada uno de los seis ligandos tiene un par de electrones para «donar» al metal, habrá que considerar un total de doce electrones de los ligandos. En la Figura 4.5 se muestra la construcción física del campo octaédrico alrededor del metal en cuatro etapas y la energía que le corresponde a cada etapa.

En la etapa I el metal y los doce electrones están situados a una distancia infinita. Los cinco orbitales 3*d* del ion metálico «libre» no estarán afectados de ninguna manera por los electrones de los ligandos y permanecerán degenerados. Consideraremos la energía de esta primera etapa como el cero y será el punto de referencia para las otras tres. En la etapa II los doce electrones de los ligandos están situados alrededor del metal, formando una capa esférica a una distancia determinada M—L. Dado que los electrones de los ligandos están distribuidos en una nube simétricamente esférica, cada uno de los orbitales 3*d* del metal estará igualmente afectado y seguirán siendo degenerados. Sin embargo, debido a que algunos electrones de estos orbitales 3*d* van a ser repelidos por los electrones de los ligandos, la energía potencial del sistema aumentará. [Tanto Q_1 como Q_2 de la Ecuación (4.3) serán negativos y, por tanto, la energía potencial del sistema será positiva.] Hasta ahora no se han tenido en cuenta las atracciones electrostáticas entre el ion metálico positivo y los doce electrones de los ligandos.

En la etapa III los doce electrones están situados en un campo octaédrico a la misma distancia M—L que en la etapa II. (Por conveniencia, los ligandos se dibujan en los tres ejes de coordenadas cartesianas.) Puesto que la distancia entre el metal y los electrones de los ligandos es la misma, la energía potencial neta del sistema no cambia. Otra forma de decir esto es que el *baricentro*, la energía media del grupo de orbitales del mismo subnivel, permanece constante cuando vamos de la etapa II a la etapa III.

El diagrama de niveles de energía para la etapa III indica que tres orbitales 3*d* descienden en energía (en relación al baricentro) y dos ascienden. ¿Cuáles son los factores implicados en estos cambios de energía? Fíjate en que los dos orbitales ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) que ascienden en energía están situados en los ejes cartesianos y, por tanto, se dirigen directamente hacia los ligandos. Cualquier electrón de estos orbitales será repelido por los electrones del ligando; la energía de estos orbitales es, por tanto, mayor que la del baricentro. ¿Te preocupa que dos orbitales de diferente forma d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ tengan la misma energía? No debería. Recuerda que el orbital d_{z^2} es solamente una combinación lineal de los orbitales dependientes $d_{z^2-y^2}$ y $d_{z^2-x^2}$ que son iguales y tienen la

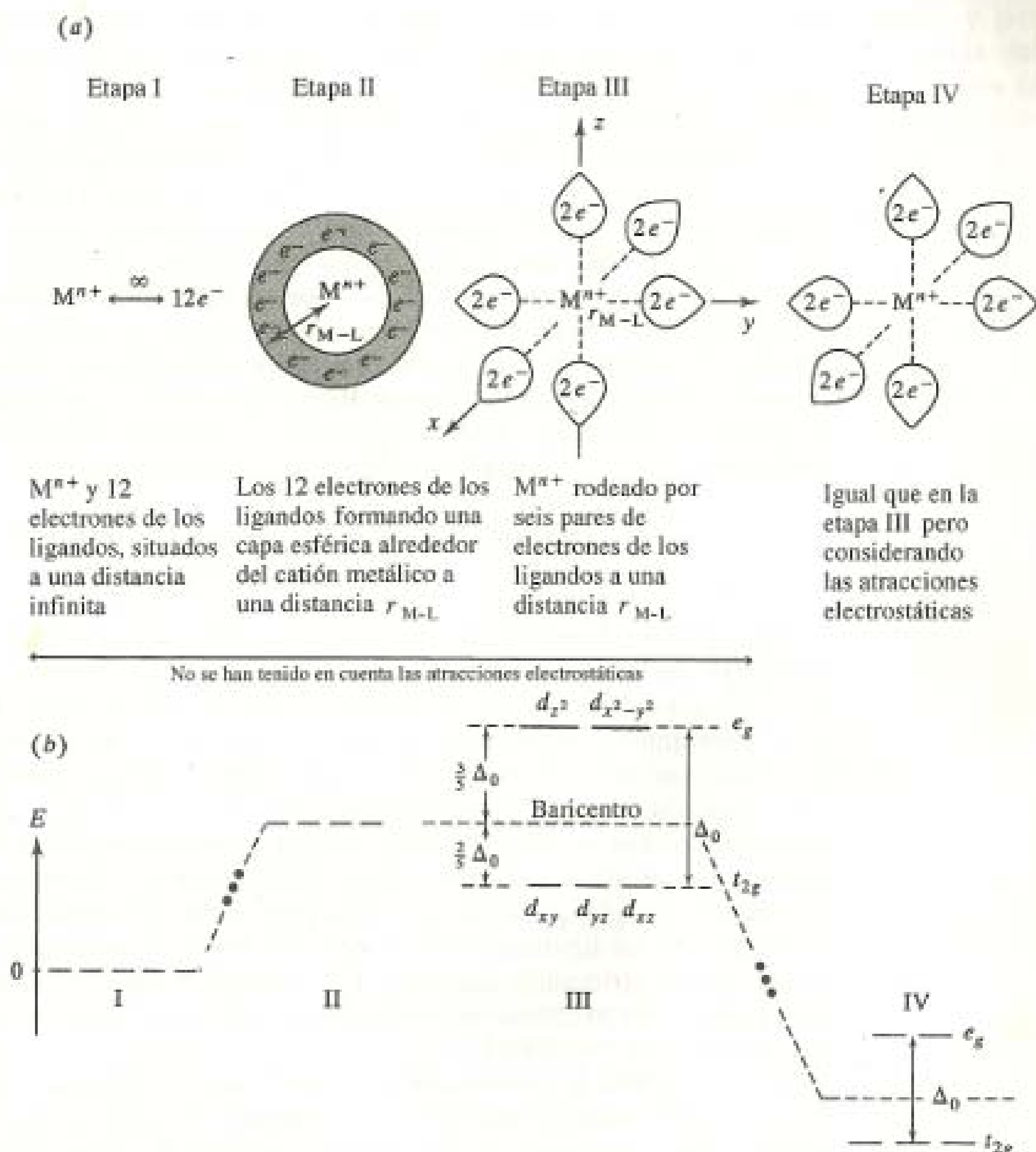


Figura 4.5. (*a*) Cuatro etapas hipotéticas en la construcción de un campo octaédrico alrededor de un catión metálico y (*b*) energías de los orbitales *d* correspondientes a cada etapa. Ten en cuenta que los cambios de energía relativa no están a escala. La separación entre los orbitales *d* es en realidad mucho menor que la variación de energía entre las etapas II y III o III y IV. [Referencia 3, págs. 150-151.]

misma energía que $d_{x^2-y^2}$. (Estos tres orbitales se dirigen directamente a los ligandos.) Por tanto, resulta que los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} deben tener la misma energía. Fíjate en que estos dos orbitales se consideran el grupo e_g. Las bases de este símbolo derivan de argumentos de simetría que no se tratarán aquí.

Los tres orbitales (d_{xy}, d_{yz} y d_{xz}) que descienden en energía relativa con respecto al baricentro, se encuentran entre los ligandos y, por tanto, los electrones del metal que les ocupan están más lejos de los electrones de los

ligandos de lo que estaban en la etapa II. En consecuencia, hay una disminución en la energía de estos orbitales. El símbolo de simetría para estos tres orbitales en conjunto y en un campo octaédrico es t_{2g}.

A continuación pasamos a discutir los aspectos cuantitativos de los cambios en las energías de los grupos e_g y t_{2g}. En primer lugar definimos la *energía de desdoblamiento del campo cristalino* (*CF*) Δ como la diferencia entre las energías de los orbitales *d* que resulta como consecuencia de la aplicación de un campo de ligandos. Puesto que es un campo octaédrico designamos la energía de desdoblamiento del CF como Δ_o, donde *o* significa octaédrico. Luego considera que, debido a que la posición del baricentro no varía, la disminución total de energía de un grupo de orbitales deberá ser igual al aumento total de energía del otro. Por tanto, puesto que hay dos orbitales e_g, éstos deben aumentar 3/5 de Δ_o, mientras que los tres orbitales t_{2g} deben disminuir 2/5 de Δ_o. Otra forma de expresar esta relación es

$$\text{Aumento de energía} = \text{Descenso de energía}$$
$$3(\tfrac{2}{5}\,\Delta_o) = 2(\tfrac{3}{5}\,\Delta_o) \qquad (4.4)$$

Hasta ahora hemos tratado tres de las cuatro etapas de la construcción de un campo de ligandos octaédrico alrededor de un ion metálico que se muestra en la Figura 4.5. Hasta este momento la energía del sistema ha aumentado (lo que generalmente indica que el proceso no se producirá espontáneamente), pero hay que considerar un factor adicional. Todavía tenemos que tener en cuenta el efecto de la atracción electrostática de los doce electrones de los ligandos y el ion metálico cargado positivamente. Este factor, representado en la etapa IV, produce una disminución del baricentro del sistema y un complejo con menor energía que el ion metálico libre a una distancia infinita de los doce electrones de los ligandos. [La energía potencial de esta última etapa proporciona una contribución negativa a la energía total del sistema porque una carga (en el ion metálico) es positiva y la otra (las cargas de los electrones de los ligandos) es negativa.]

Esto completa la descripción de la CFT básica aplicada a un campo octaédrico. A continuación trataremos brevemente los campos con distorsión tetragonal, plano cuadrados y tetraédricos. Después de estas secciones podremos investigar las consecuencias y las aplicaciones de la teoría del campo cristalino.

Campos octaédrico con distorsión tetragonal y plano cuadrado

Un campo octaédrico con distorsión tetragonal se produce cuando los ligandos del eje *z* están o muy cercanos o muy alejados del ion o átomo metálico. Acercando los ligandos por el eje *z* se origina una compresión tetragonal, mientras que alejándolos se produce una elongación tetragonal con respecto al campo octaédrico original. Vamos a considerar aquí la elongación. (La frase «distorsionado tetragonalmente» se deriva del hecho de que un octaedro visto desde el eje *z* parece un tetrágono, una palabra que se utiliza poco para describir una figura de cuatro caras.) Por convenio (esto es, por un procedi-

miento acordado por un amplio número de expertos en un campo y por motivos de uniformidad y conveniencia), elegimos cambiar la distancia del metal a los ligandos a lo largo del eje z mejor que del eje x o del y. En la mayoría de los casos donde hay algún eje especial o un único eje de cualquier tipo (otro caso es la designación de los ejes de enlace) se deberá designar como este eje al eje z.

En la parte izquierda de la Figura 4.6 se muestran los cambios físicos y energéticos que acompañan a una elongación tetragonal. Observa detalladamente que cuando los dos ligandos del eje z se alejan del metal, los ligandos de los ejes x e y parecen acercarse simultáneamente. El ligero movimiento de acercamiento de los ligandos de los ejes x e y está permitido porque el alejamiento de los ligandos del eje z deja una pequeña cantidad de espacio libre alrededor del metal. La atracción culómbica entre los electrones de los ligandos y la carga del metal atrae a estos ligandos para que ocupen el espacio vacío.

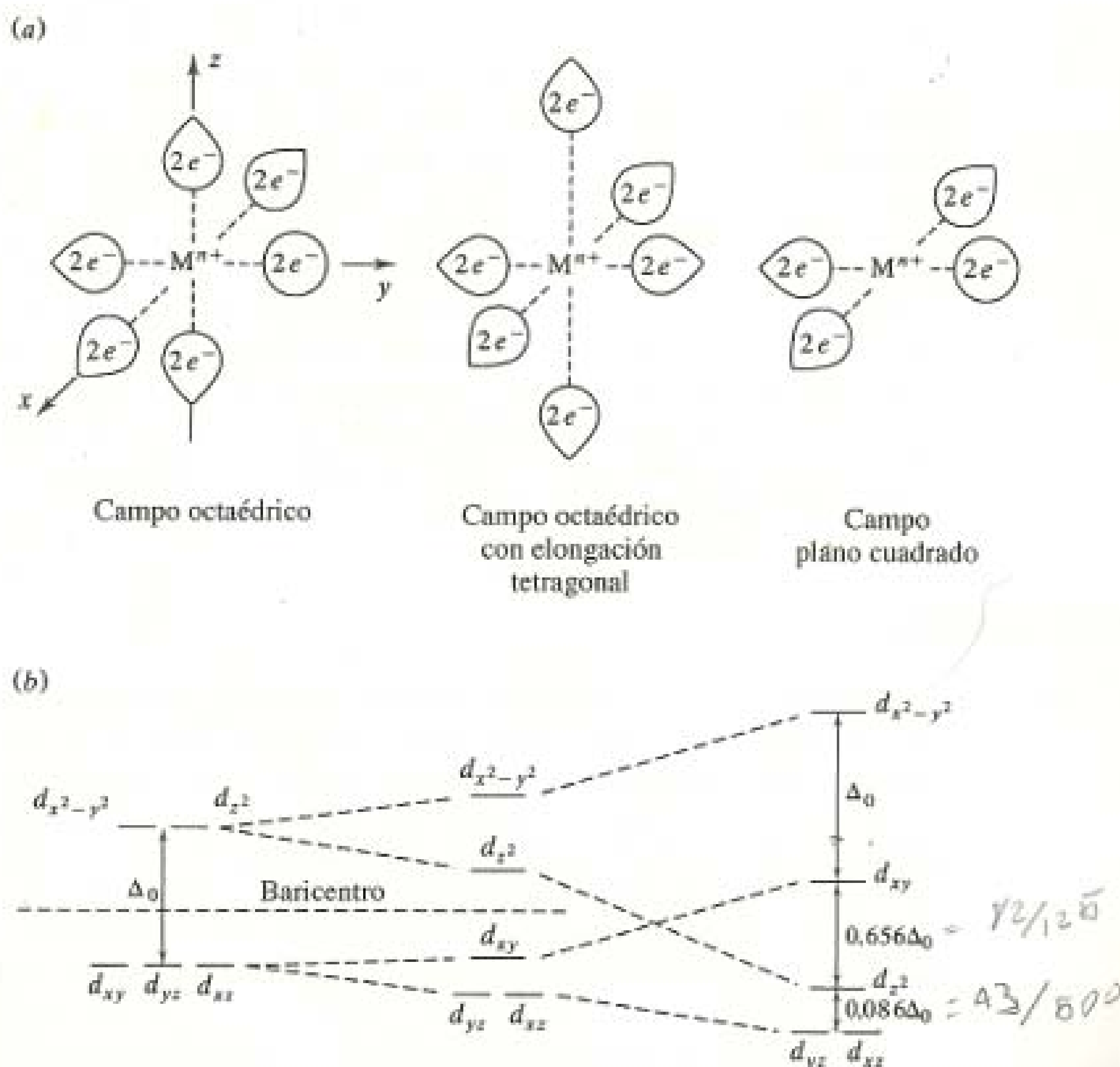


Figura 4.6. (*a*) La separación gradual de los ligandos del eje z va en aumento desde un campo de ligandos octaédrico a uno octaédrico con elongación tetragonal y a uno plano cuadrado. (*b*) Variación de la energía de los orbitales d del átomo o ion metálico que corresponde a los tres campos. [(*b*) de la Ref. 4, pág. 643.]

Volviendo ahora a los cambios energéticos que acompañan a la elongación tetragonal, asumiremos que el movimiento simultáneo de los seis ligandos deja el baricentro del campo elongado tetragonalmente en el mismo lugar que en el campo octaédrico original. Observa que todos los orbitales con un componente en el eje *z* (d_{yz} , d_{xz} , d_{z^2}) se hacen más estables; es decir, disminuye su energía. Esto es fácil de entender en términos electrostáticos. Cuando los electrones de los ligandos del eje *z* son repelidos, un electrón del metal lo ocupará más fácilmente, por ejemplo el orbital d_{z^2}, porque ahora hay menos repulsión interelectrónica y la energía potencial será menor. El cambio en la energía del orbital d_{z^2} es notablemente mayor que en los orbitales d_{yz} y d_{xz} porque el primero se dirige directamente al eje *z* y su energía está más directamente afectada por el movimiento de los ligandos a lo largo de este eje. Los orbitales del metal en el plano *xy* ascienden en energía porque su ocupación origina una mayor repulsión interelectrónica y, en consecuencia, aumenta su energía potencial. La energía del orbital $d_{x^2-y^2}$ se afecta todavía más que la del orbital d_{xy} porque el primero se dirige directamente a los ligandos de los ejes *x* e *y*.

¿Qué ocurre si continuamos moviendo los ligandos a lo largo del eje *z* hasta que se hayan alejado totalmente del metal? El resultado, según se muestra en la Figura 4.6, es un campo de ligandos plano cuadrado. Fíjate en que los orbitales del metal con un componente *z* siguen siendo más estables (disminuye su energía potencial) hasta el punto que la energía del orbital d_{z^2} se hace menor que la del d_{xy}. Las diferencias de energía entre los distintos orbitales en el campo plano cuadrado se indican en la figura. Observa que no podemos asumir que los baricentros del campo plano cuadrado y del octaédrico sean de la misma energía porque ya no hay seis ligandos a una distancia M—L sino sólo cuatro ligandos a una distancia M—L algo menor. (Ver el Problema 4.21 para saber cómo calcular la posición del baricentro en un campo cristalino plano cuadrado.)

Campos tetraédricos

El campo cristalino tetraédrico es más difícil de visualizar que el octaédrico y que el plano cuadrado. Una forma de simplificar el campo tetraédrico es considerar su relación con un campo cúbico. En la Figura 4.7 se muestra un campo cúbico, es decir, un campo de ocho ligandos en los vértices de un cubo que contiene el ion metálico en el centro. Según se muestra, el cubo puede considerarse como la suma de dos tetraedros. (Un tetraedro de ligandos se representa en negrilla para verlo más claro.) Por convenio, las coordenadas cartesianas se representan saliendo del centro de cada una de las seis caras del cubo.

Cada uno de los cinco orbitales *d* se muestra esquemáticamente en un campo tetraédrico en la Figura 4.8. Una rápida inspección de esta figura revela por qué este caso no es tan simple como los otros discutidos hasta este punto. *Ninguno* de los orbitales *d* se dirige directamente a ninguno de los ligandos. En cambio, *todos* ellos están situados, hasta cierto punto, entre los ligandos.

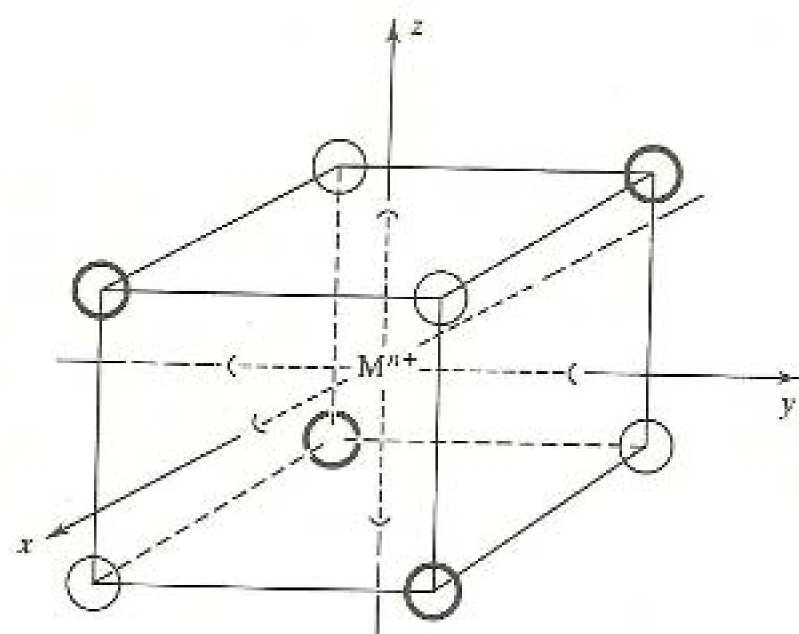


Figura 4.7. Ocho ligandos en un campo cúbico alrededor de un átomo o ion metálico central. Los ligandos dibujados en negrita representan uno de los dos tetraedros que constituyen un campo cúbico. Los ejes cartesianos salen de cada cara del cubo.

Para hacer una distinción entre grupos de orbitales como hemos hecho en el caso octaédrico, se indica en la figura la distancia desde «la punta» de un orbital dado hasta un ligando. (La distancia se da en términos de l, la longitud de la cara del cubo). Fíjate en que la parte superior de los tres orbitales (d_{xy}, d_{yz} y d_{xz}) está a una distancia de cada ligando de ($l/2 =$) 0,50 l, mientras que el grupo inferior ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) está un poco más lejos a ($l\sqrt{2}/2 =$) 0,707 l. La

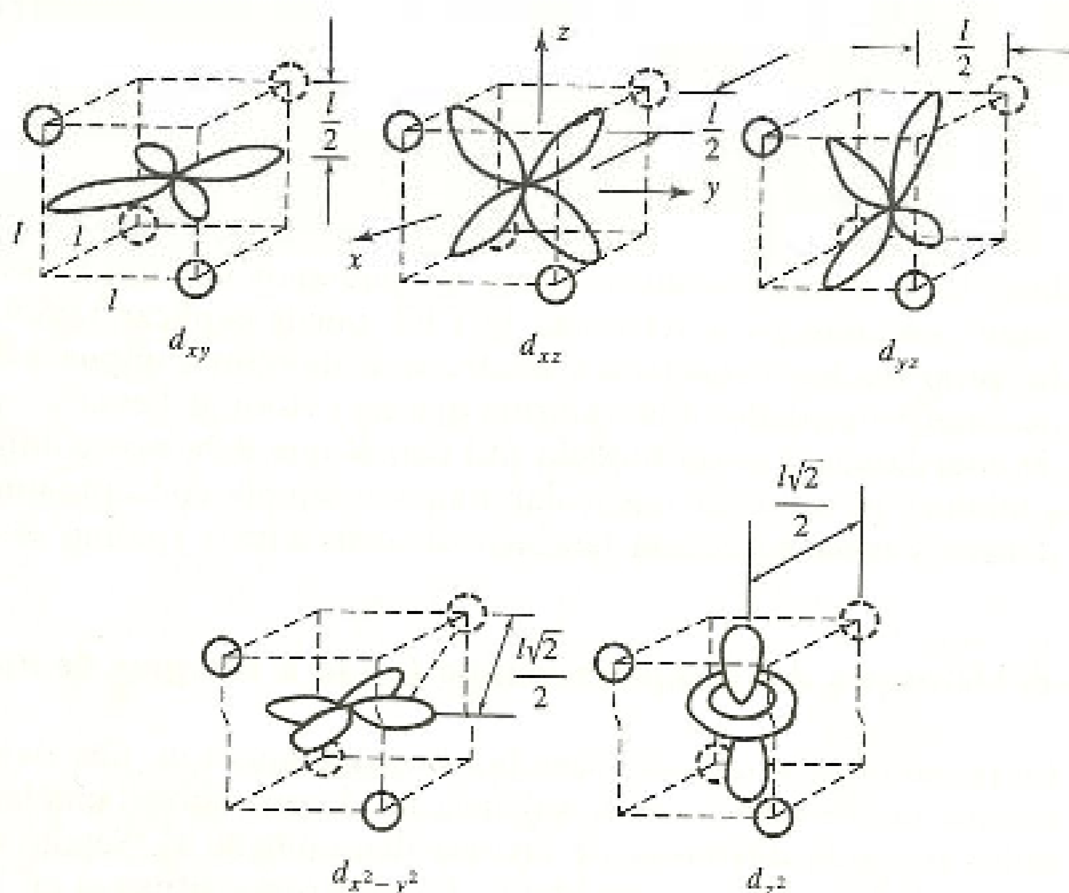


Figura 4.8. Los cinco orbitales d de un átomo o ion metálico en un campo tetraédrico. Los tres orbitales superiores (d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}) están a una distancia $l/2$ de los ligandos, mientras que los dos inferiores ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) están más lejos a $l\sqrt{2}/2$. l se define como la longitud de la arista del cubo.

consecuencia es que el grupo de orbitales superior es menos estable que el inferior. (En otras palabras, los electrones del metal que ocupan el grupo superior experimentan mayores repulsiones interelectrónicas y tienen una mayor energía potencial.)

La Figura 4.9 resume el desdoblamiento de un campo cristalino tetraédrico. La diferencia de energía entre los dos grupos se simboliza por Δ_t, donde t significa tetraédrico. Utilizando el mismo razonamiento que para el campo octaédrico, el grupo de orbitales superiores (denominados en este caso grupo t_2) está $\frac{2}{5}\Delta_t$ por encima del baricentro, mientras que el grupo inferior (grupo e) está $\frac{3}{5}\Delta_t$ por debajo. Debido a que la diferenciación entre los dos grupos de orbitales es menos clara comparada con el caso octaédrico, no es sorprendente que Δ_t sea sólo alrededor de la mitad de la obtenida para el caso octaédrico.

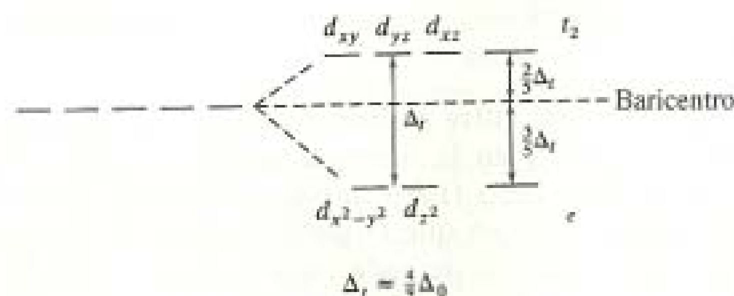


Figura 4.9. Desdoblamiento del campo cristalino de los orbitales d debido a un campo tetraédrico.

4.3. CONSECUENCIAS Y APLICACIONES DEL DESDOBLAMIENTO DEL CAMPO CRISTALINO

Como acabamos de ver, la estabilidad esencial de los compuestos de coordinación, según la CFT, es el resultado directo de una liberación de energía que acompaña a la interacción culómbica o electrostática entre los electrones del ligando y el ion metálico. Ahora ya podemos cuantificar esta estabilidad y seguir adelante para ver cómo la CFT puede explicar también los colores y las propiedades magnéticas y electrónicas de estos compuestos. La explicación de estas propiedades nos confirma que esta visión del enlace en los compuestos de coordinación es un modelo útil con el que debemos continuar. Como con cualquier modelo, en particular uno tan simple conceptualmente como éste, debemos tener en cuenta también sus deficiencias y cómo se deben tratar.

Energías de desdoblamiento del campo cristalino frente a energías de apareamiento

Empezamos con un caso sencillo. Supongamos que nos dan dos niveles de energía de los electrones de valencia no degenerados llamados E_1 y E_2, separados por una diferencia de energía denominada Δ. Según se muestra en la Figura 4.10, queremos considerar dos electrones situados en los orbitales que corresponden a estos niveles de energía. El primer electrón, como es de esperar, ocupará el nivel de menor energía, E_1. La colocación del segundo electrón, sin embargo, necesita alguna discusión.

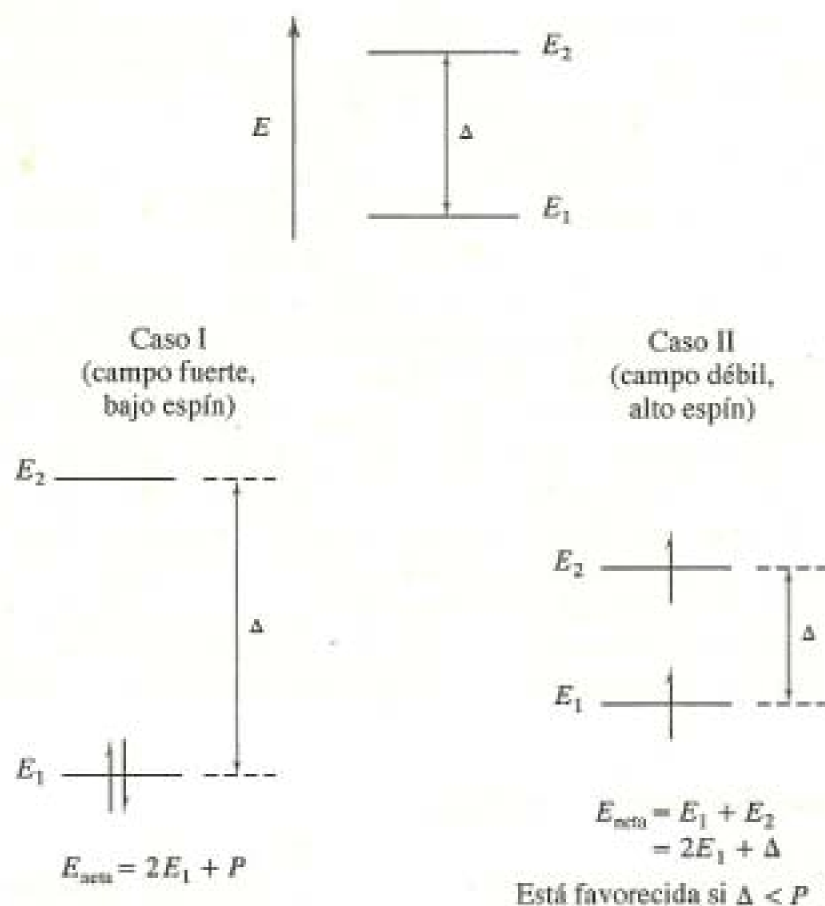


Figura 4.10. Situaciones de campo-fuerte bajo-espín y campo-débil alto-espín para dos niveles de energía no degenerados. Los valores relativos de Δ y P determinan el estado de menor energía. Se presenta la situación de bajo-espín si $\Delta > P$, mientras que si $\Delta < P$ se presenta la situación de alto-espín. [Adaptado de la Ref. 4, pág. 644.]

¿En qué nivel de energía esperarías encontrar el segundo electrón? Suponiendo, adecuadamente, que un nivel de energía dado puede tener dos electrones y basándonos en experiencias anteriores con configuraciones electrónicas de átomos y el principio de Aufbau, no sería sorprendente que eligieras el caso I que se muestra en la Figura. Aquí el segundo electrón se aparea con el primero y también ocupa el nivel de menor energía. Hay, por supuesto, otra posibilidad. El segundo electrón podría ocupar el nivel de mayor energía, E_2, como se muestra en el caso II. Una configuración como esta se llamaría generalmente un *estado excitado*, pero déjanos no llegar (juego de palabras) a esta conclusión. En cambio, vamos a considerar las energías relativas de estos dos casos.

El caso I tiene una energía neta de $2E_1 + P$, donde P representa la *energía de apareamiento*, que se define como la contribución positiva a la energía potencial de un sistema debido al apareamiento de dos electrones en el mismo nivel de energía. Un estudio detallado de la energía de apareamiento podría ser muy extenso y no es necesario desarrollarlo aquí. Sin embargo, a primera vista, ¿por qué se supone que se debe necesitar energía para aparear electrones? Ciertamente uno de los factores más importantes sería la repulsión

interelectrónica. Después de todo, estos niveles de energía están asociados a los orbitales y colocar dos electrones en el mismo orbital o región del espacio dará como resultado una fuerza de repulsión entre ellos y una contribución positiva a la energía potencial del sistema.

Por otra parte, el caso II tiene una energía neta de $E_1 + E_2$, pero E_2 es igual a $E_1 + \Delta$, la diferencia o separación entre los dos niveles de energía. Por eso la energía neta del caso II es $2E_1 + \Delta$. ¿Bajo qué circunstancias adoptará el sistema el caso I o el caso II? Sabemos que adoptará la configuración de menor energía que vendrá determinada por los valores relativos de Δ y P. Si Δ tiene un valor elevado, mayor que P, el caso I, denominado *situación de campo fuerte*, será el de menor energía y será el más estable. Si Δ tiene un valor relativamente pequeño, entonces resultará el caso II, que se denomina *situación de campo débil*. Observa que en el caso de campo fuerte se obtiene un menor número de electrones desapareados (ninguno en nuestro caso particular). Los dos espines electrónicos se anularán uno a otro dando como resultado un espín electrónico neto de cero. Llamamos a este caso *situación de bajo espín*. Por el contrario, en la situación de campo débil hay más electrones desapareados (dos en este ejemplo) y se llama *situación de alto espín*.

Energías de estabilización del campo cristalino

¿Qué sucede cuando aplicamos estos argumentos a sistemas que contienen niveles de energía degenerados como los que se originan en un metal debido a un campo cristalino octaédrico? En la Tabla 4.1 se muestran las configuraciones electrónicas posibles que resultan al variar el número de electrones *d*. [Observa que los electrones de un metal de transición se eliminan según el siguiente orden, primero lo electrones *ns* y luego los electrones $(n-1)d$. Por tanto, mientras que la configuración electrónica del titanio es $[Ar]4s^23d^2$ *, la del Ti^{3+} es $[Ar]3d^1$. El Ti^{3+}, se denomina caso d^1.]

Para los casos d^1, d^2 y d^3 no hay que elegir los orbitales que se ocuparán. Los orbitales t_{2g} son los de menor energía y los tres primeros electrones pueden ocuparlos sin necesidad de aparearse. En el caso d^4, sin embargo, sí hay que elegir. El cuarto electrón puede aparearse indistintamente con cualquiera de los tres electrones de los orbitales t_{2g} o ir al orbital e_g de mayor energía. ¿Cuál de las configuraciones electrónicas resultantes, t_{2g}^4 o $t_{2g}^3e_g^1$, será más favorable? Para contestar a esta pregunta introducimos el concepto de *energía de estabilización del campo cristalino* (*CFSE*)[6] definida como el descenso de energía, en relación al estado no desdoblado, de un compuesto de coordinación originado por el desdoblamiento de los orbitales *d* del metal debido a un campo de ligandos. En la Tabla 4.1 se dan entre paréntesis las CFSE de cada configuración electrónica. Por ejemplo, puesto que los orbitales t_{2g} tienen una energía $\frac{2}{5}\Delta_o$ inferior al baricentro, la CFSE de un caso d^1 es justamente $\frac{2}{5}\Delta_o$. Para el caso d^2, la CFSE es dos veces $\frac{2}{5}\Delta_o$, o $\frac{4}{5}\Delta_o$, y así sucesivamente.

---

[6] CFSE. Del inglés *crystal field stabilization energy*.

* *Nota del traductor*: Según el orden de llenado de los orbitales.

Tabla 4.1. Configuraciones electrónicas y energías de estabilización del campo cristalino de iones metálicos en complejos octaédricos

N.º de electrones *d*	Situación sin desdoblamiento	Situación de alto espín (CFSE)	Situación de bajo espín (CFSE)
1	↑ _ _ _ _		↑ _ _ _ _ t_{2g}^1 ($\frac{2}{5}\Delta_o$)
2	↑ ↑ _ _ _		↑ ↑ _ _ _ t_{2g}^2 ($\frac{4}{5}\Delta_o$)
3	↑ ↑ ↑ _ _		↑ ↑ ↑ _ _ t_{2g}^3 ($\frac{6}{5}\Delta_o$)
4	↑ ↑ ↑ ↑ _	$t_{2g}^3e_g^1$ ↑ ↑ ↑ ↑ _ ($\frac{3}{5}\Delta_o$)	↑↓ ↑ ↑ _ _ t_{2g}^4 ($\frac{8}{5}\Delta_o - P$)
5	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	$t_{2g}^3e_g^2$ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ (0)	↑↓ ↑↓ ↑ _ _ t_{2g}^5 ($\frac{10}{5}\Delta_o - 2P$)
6	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	$t_{2g}^4e_g^2$ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ($\frac{2}{5}\Delta_o$)	↑↓ ↑↓ ↑↓ _ _ t_{2g}^6 ($\frac{12}{5}\Delta_o - 2P$)
7	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	$t_{2g}^5e_g^2$ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ($\frac{4}{5}\Delta_o$)	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ _ $t_{2g}^6e_g^1$ ($\frac{7}{5}\Delta_o - P$)
8	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ $t_{2g}^6e_g^2$ ($\frac{6}{5}\Delta_o$)
9	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ $t_{2g}^6e_g^3$ ($\frac{3}{5}\Delta_o$)
10	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ $t_{2g}^6e_g^4$ (0)

Para el caso d^4 las CFSE son diferentes para las situaciones de alto y bajo espín. En la situación de bajo espín hay cuatro electrones en el grupo t_{2g}, pero dos de ellos deben estar apareados. En el estado desdoblado no es necesario el apareamiento. En consecuencia, la CFSE es $4(\frac{2}{5}\Delta_o)$ menos P, la energía de apareamiento. Esto es, puesto que aparear dos electrones requiere un consumo de energía, P debe restarse de la energía de estabilización que resulta de situar cuatro electrones en el grupo t_{2g}. Para la situación de alto espín tres electrones tienen una energía $\frac{2}{5}\Delta_o$ menor pero uno tiene una energía $\frac{3}{5}\Delta_o$ mayor. Por tanto, la CFSE es $3(\frac{2}{5}\Delta_o) - 1(\frac{3}{5}\Delta_o)$, o $\frac{3}{5}\Delta_o$. Una vez calculadas estas CFSE, ¿podemos decidir qué configuración es la más estable?

Como en el caso no degenerado descrito anteriormente, la estabilidad relativa de las dos situaciones vendrá determinada por la diferencia entre Δ_o y P. Para ver esto, se muestran a continuación las expresiones de CFSE en cada caso:

Bajo espín	Alto espín
(t_{2g}^4)	($t_{2g}^3e_g^1$)
$\text{CFSE} = \frac{8}{5}\Delta_o - P$	$\text{CFSE} = \frac{3}{5}\Delta_o = \frac{8}{5}\Delta_o - \Delta_o$

Observa que la única diferencia entre estas energías es el valor relativo de Δ_o con respecto a P. Si $\Delta_o > P$, la situación de bajo espín tendrá un valor de CFSE mayor y será la más favorable. Si, por otro lado, $\Delta_o < P$, la situación de alto espín tendrá un valor de CFSE mayor y será la más favorable. Resultados similares se obtienen para casos d^5 a d^7 en los que son posibles ambas situaciones de alto y bajo espín. Los casos d^8 a d^{10} sólo tienen una configuración electrónica posible. Por tanto, en resumen, mientras que los niveles de energía degenerados que resultan en un campo octaédrico parecen más complicados, la estabilidad relativa de las situaciones de alto y bajo espín se determina a partir de las magnitudes relativas de Δ_o y la energía de apareamiento P.

Factores que afectan a la magnitud de las energías de desdoblamiento del campo cristalino

Las energías de apareamiento, en particular las de los metales de la primera serie de transición, son relativamente constantes. Por tanto, la elección entre las situaciones de campo fuerte y débil, bajo y alto espín dependerá de la magnitud de la energía de desdoblamiento del campo cristalino Δ. Cuanto mayor sea Δ, mayor será la posibilidad de una configuración electrónica de campo-fuerte—bajo-espín. Cuanto menor sea Δ, mayor será la posibilidad de una configuración electrónica de campo-débil—alto-espín.

Ya hemos discutido un factor que afecta a la magnitud de las energías de desdoblamiento del campo cristalino, denominado geometría del campo. Para un ion metálico dado y un grupo de ligandos Δ_o es aproximadamente dos veces mayor que Δ_t. De hecho, como una regla del pulgar, Δ_t siempre es menor que P y los complejos tetraédricos son siempre situaciones de campo-débil—alto-espín. Los campos plano cuadrados (ver Figura 4.6) tienen energías de desdoblamiento similares a las de campos octaédricos y pueden ser tanto de alto como de bajo espín.

¿Qué otros factores influyen en el grado de desdoblamiento de los orbitales d por un campo cristalino? A continuación consideraremos las propiedades de los cationes metálicos. Por ejemplo, cuanto mayor sea la carga de un ion metálico, mayor será la magnitud de Δ. Para un ion metálico dado, M^{n+}, por ejemplo, Δ es siempre mayor para una carga $+3$ que para $+2$. En la Tabla 4.2 se muestran complejos de varios iones metálicos con distintos ligandos. Observa que en cada caso el desdoblamiento del ion $+3$ es mayor que el del correspondiente $+2$. ¿Cuál es el fundamento de esta observación? Simplemente considerar que, utilizando la CFT electrostática, cuanto mayor sea la carga del metal mayor atracción ejercerá sobre los ligandos y, por tanto, los electrones del ligando afectarán más a las energías de los orbitales d del metal.

El tamaño del metal también tiene influencia en el desdoblamiento del campo cristalino. Si se comparan iones metálicos de carga similar (por ejemplo, en la Tabla 4.2, Cr^{3+} y Mo^{3+}; Co^{3+}, Rh^{3+} e Ir^{3+}) se observa que para los iones metálicos de la segunda y tercera serie de transición el valor de Δ siempre es mayor. El fundamento en este caso es que cuanto mayor es el ion, mayor es el espacio que hay a su alrededor y, por tanto, se puede acercar más el grupo de ligandos sin entorpecerse entre ellos. (Ayuda en esta y en otras discusiones que haremos más adelante definir el término *impedimento estérico*,

el impedimento de la formación de una configuración dada de una molécula debido a la interferencia espacial o a la acumulación de varios átomos o grupos de átomos en la molécula. Por tanto, podemos decir que un campo de ligandos dado experimenta menos impedimento estérico alrededor de un ion metálico mayor.) De nuevo, cuanto más se puedan acercar los ligandos, los electrones de estos ligandos afectarán o desdoblarán más la energía de los orbitales *d* del metal.

Observa que la teoría del campo cristalino ha explicado bien el grado de desdoblamiento de los orbitales *d* teniendo en cuenta el tipo de campo y la carga y tamaño del metal central. Ahora pasamos a considerar la capacidad relativa de los *ligandos* para desdoblar los orbitales *d*. En la Tabla 4.2 se observa que para los once cationes metálicos que se muestran, los cinco ligandos se pueden ordenar según la capacidad creciente para desdoblar los orbitales *d* del metal: Cl^-, H_2O, NH_3, en y CN^-. Una lista más extensa que ésta, denominada *serie espectroquímica*, es la que se muestra a continuación:



$$I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O$$



$$< NCS^- < gly < C_5H_5N < NH_3 < en < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$$

Tabla 4.2. Energías de desdoblamiento de un campo cristalino octaédrico Δ_o, cm^{-1}

$(M')^{2+}$		$(M')^{3+}$		$(M'')^{3+}$		$(M''')^{3+}$	
			Cr^{2+}, Cr^{3+}, Mo^{3+}				
$[CrCl_6]^{4-}$	13.000	$[CrCl_6]^{3-}$	13.200	$[MoCl_6]^{3-}$	19.200		
$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	14.000	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	17.400				
		$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	21.500				
$[Cr(en)_3]^{2+}$	18.000	$[Cr(en)_3]^{3+}$	21.900				
		$[Cr(CN)_6]^{3-}$	26.600				
			Co^{2+}, Co^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}				
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	9.300	$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	18.200	$[RhCl_6]^{3-}$	20.000	$[IrCl_6]^{3-}$	25.000
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	10.100	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	22.900	$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$	27.000	$[Ir(NH_3)_6]^{3+}$	41.000
$[Co(en)_3]^{2+}$	11.000	$[Co(en)_3]^{3+}$	23.200	$[Rh(NH_3)_6]^{3+}$	34.100	$[Ir(en)_3]^{3+}$	41.400
		$[Co(CN)_6]^{3-}$	33.500	$[Rh(en)_3]^{3+}$	34.600		
				$[Rh(CN)_6]^{3-}$	45.500		
			Mn^{2+}, Mn^{3+}				
$[MnCl_6]^{4-}$	7.500	$[MnCl_6]^{3-}$	20.000				
$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	8.500	$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$	21.000				
$[Mn(en)_3]^{2+}$	10.100						
			Fe^{2+}, Fe^{3+}				
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	8.500	$[FeCl_6]^{3-}$	11.000				
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	32.800	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	14.300				
		$[Fe(CN)_6]^{3-}$	35.000				

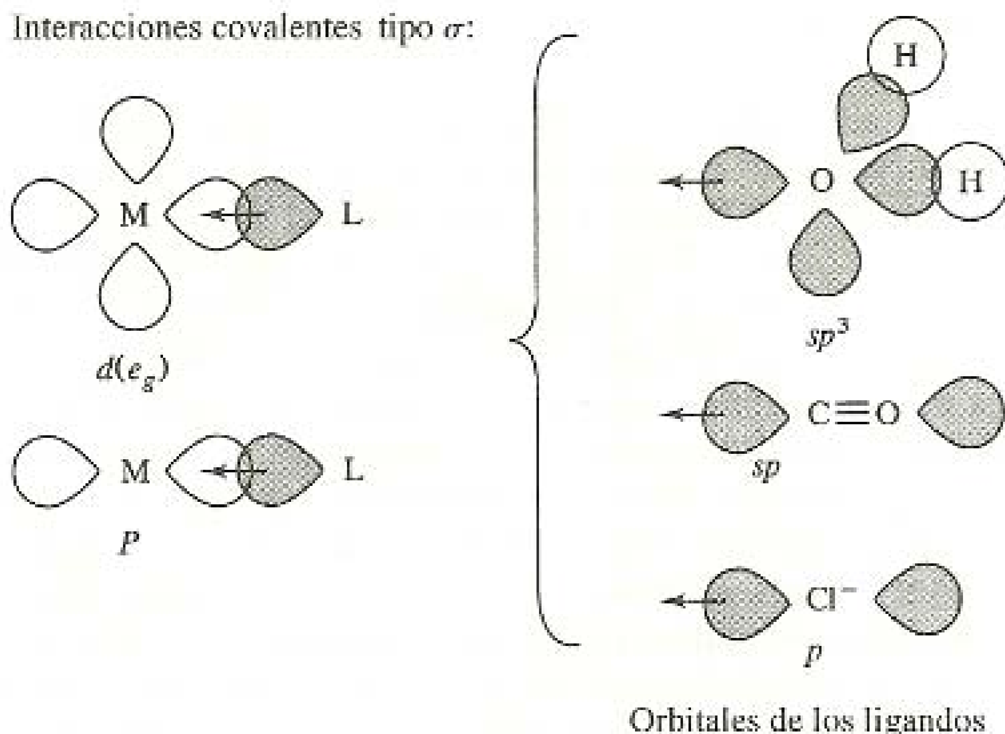
Ahora, la cuestión es, ¿podemos sacar algunas conclusiones de esta serie utilizando la CFT? Esto, como puede verse, es una tarea muy difícil. El efecto del tamaño del ligando parece ser en el sentido de que cuanto mayor o más voluminoso sea el ligando más al final de la serie se encuentra. Al disminuir el tamaño del ligando, por ejemplo, para los haluros en el orden de I^-, Br^-, Cl^- a F^- aumenta su capacidad de desdoblar los orbitales *d*. Esto está de acuerdo con los anteriores argumentos del campo cristalino. Debido al aumento del impedimento estérico, los ligandos grandes y voluminosos no pueden acercarse mucho al ion metálico y, por tanto, no son capaces de afectar demasiado a las energías relativas de los orbitales *d*.

Hay diversos aspectos de la serie espectroquímica, sin embargo, que *no* se explican fácilmente en términos de la CFT. Por ejemplo, se podría pensar que ligandos cargados negativamente desdoblarían más los orbitales *d* que ligandos neutros de aproximadamente el mismo tamaño. Esto no es siempre así. Por ejemplo, el agua está después de OH^- en la serie. O, como un segundo ejemplo, se podría pensar que cuanto mayor sea el momento dipolar de un ligando (de lo que resultará una elevada concentración de densidad electrónica en el átomo donador del ligando) debería estar más al final de la serie. De nuevo, esto no es lo que dicen los datos: el amoníaco tiene menor momento dipolar que el agua y de nuevo el NH_3 está después en la serie.

Quizás lo más sorprendente de todo lo encontremos observando los ligandos del final de la serie espectroquímica. Por ejemplo, trifenilfosfina, PPh_3, es un ligando muy voluminoso, neutro con un bajo momento dipolar, de nuevo está muy al final de la serie. El monóxido de carbono o carbonilo, CO, es neutro y tiene un momento dipolar muy bajo, está situado en una de las últimas posiciones de la serie. Claramente la teoría de campo cristalino, con la suposición de que las interacciones M—L son exclusivamente electrostáticas, no parece explicar bien la serie espectroquímica. Dentro del conjunto de CFT, ¿qué debemos modificar para conseguir explicar en parte esta serie? Parece lógico que necesitemos investigar la posibilidad de admitir alguna contribución covalente al enlace M—L.

El último factor que afecta al desdoblamiento de los orbitales *d* que discutiremos, es el grado y la naturaleza de las interacciones covalentes M—L. Los electrones del ligando, después de todo, deben estar asociados a varios orbitales que pueden solapar con varios orbitales del metal. En la Figura 4.11 se muestran algunas interacciones covalentes metal-ligando posibles.

En la mitad superior de la figura se muestran interacciones tipo sigma (σ). Recuerda que el enlace sigma implica un solapamiento frontal de orbitales atómicos. Se observa que los principales orbitales del metal que pueden formar enlace sigma son los *p* y *d*. Específicamente en los metales de la primera serie de transición, éstos serán los orbitales 4*p* y 3*d*. Para que se dé un solapamiento frontal, los orbitales 3*d* tienen que ser del grupo e_g, es decir, $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}. Estos orbitales son los únicos que se dirigen directamente a los ligandos. De acuerdo con la naturaleza del enlace covalente coordinado que propuso Sidgwick, los orbitales e_g del metal están generalmente vacíos y los dos electrones del enlace provienen del ligando. (En complejos octaédricos, según se discutió anteriormente, los orbitales e_g tienen mayor energía y tienen



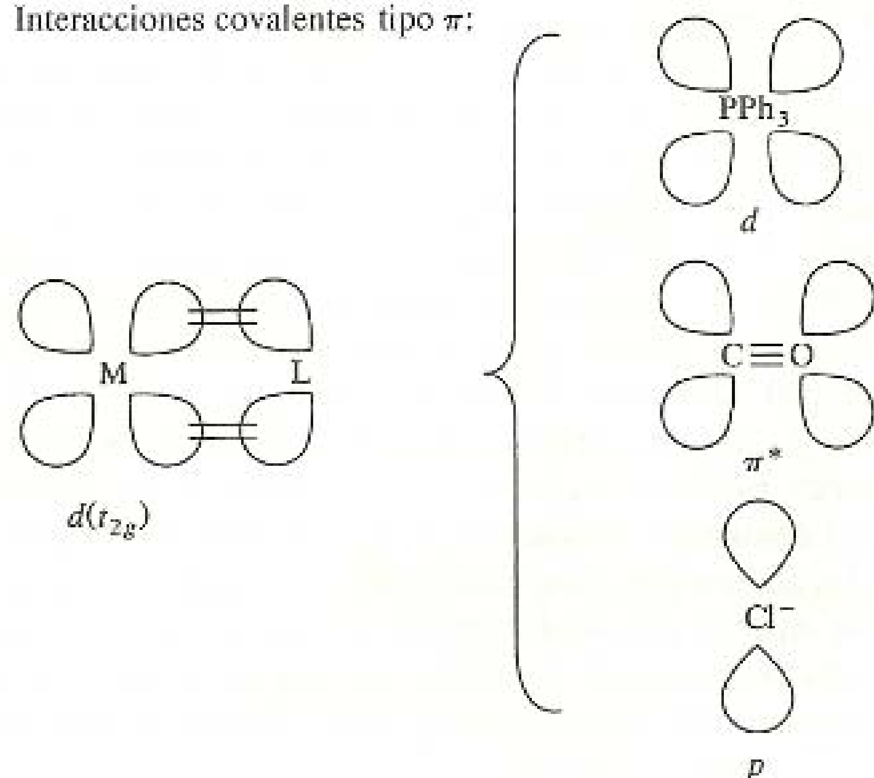


Figura 4.11. Algunas interacciones metal-ligando σ y π posibles. En la parte izquierda se muestran los orbitales del metal que participan, mientras que en la parte derecha se dan los orbitales de los ligandos (de cuatro ligandos representativos, H_2O, CO, Cl^- y PPh_3). Los electrones de los enlaces sigma (σ) son cedidos por el ligando. Los electrones de los enlaces pi (π) pueden provenir tanto del metal como del ligando.

una mayor probabilidad de estar vacíos.) Los correspondientes orbitales de los ligandos son principalmente de dos tipos: orbitales *p* y varios orbitales híbridos (se muestran orbitales *sp* y sp^3 de los ligandos representativos H_2O, CO y Cl^-). Utilizando estos orbitales, se puede postular un cierto grado

serie espectroquímica (al menos desde el punto de vista electrostático de la CFT).

En la mitad inferior de la Figura 4.11 se muestran las interacciones tipo pi (π). Recuerda que éstas implican un solapamiento lateral de los orbitales que participan en el enlace. Los orbitales del metal más importantes en este caso son los orbitales d del tipo t_{2g}. Estos orbitales están dirigidos entre los ligandos y están situados adecuadamente (a menudo se dice que tienen *la simetría adecuada*) para formar enlaces π con los orbitales de los ligandos. Los orbitales de los ligandos capaces de formar enlaces pi son los orbitales p y d, así como los llamados orbitales antienlazantes π^*. (Los orbitales moleculares antienlazantes resultan del solapamiento de orbitales p en desfase de un ligando dado. Los ligandos que hemos considerado, CO, CN^-, NO, y etileno, C_2H_4, poseen estos orbitales. Si quieres saber algo más de la naturaleza general de estos orbitales, según las consideraciones cualitativas de la teoría de orbitales moleculares, podrás encontrarlo en libros de texto de química general.) ¿Y ahora qué ocurre cuando se forman enlaces π M—L? ¿Pueden estas interacciones π explicar, al menos parcialmente, las anteriores irregularidades de la serie espectroquímica?

En la Figura 4.12 se muestran los dos tipos de enlace π que se pueden dar en compuestos de coordinación. El primero (Figura 4.12*a*) se da entre un orbital lleno del metal y un orbital vacío del ligando. (A menudo se utiliza el término *retrodonación* para referirse a este tipo de interacción. Después de que un ligando haya formado un enlace σ con un metal —y como consecuencia se haya transferido densidad electrónica del ligando al metal— se dice que el metal devuelve, o retrodona, parte de esa densidad electrónica al ligando.) La retrodonación, por tanto, se debe a la densidad electrónica que se ha transferido al ligando y por eso origina una mayor carga negativa en el ligando y una mayor carga positiva en el metal. Es decir, el enlace M—L se hace más polar debido al enlace de retrodonación. Este aumento de la polaridad origina una mayor interacción electrostática entre el metal y el ligando y, en términos de la CFT, un mayor desdoblamiento de los orbitales d del metal. Algunos ligandos capaces de producir este tipo de interacciones son fosfinas, carbonilo y los isoelectrónicos con el ion cianuro CN^-. Fíjate en que estos ligandos están al final de la serie espectroquímica.

El segundo tipo de enlace π M—L se muestra en la Figura 4.12*b*. Aquí el solapamiento covalente se da entre un orbital lleno del ligando y un orbital vacío del metal. En este caso la compartición se debe a la transferencia de densidad electrónica π del ligando al metal, haciendo al enlace M—L menos polar. Por tanto, la interacción electrostática M—L da como resultado un desdoblamiento menor entre los orbitales d del metal. Ligandos capaces de dar este tipo de interacción son hidróxido, óxido y haluros. Fíjate en que estos ligandos tienden a concentrarse en el principio de la serie espectroquímica.

Hemos visto que la teoría del campo cristalino explica bien el efecto que tiene la carga y el tamaño del metal en el valor de la energía de desdoblamiento del campo cristalino. Sin embargo, para explicar la relativa capacidad de los ligandos sobre el desdoblamiento de los orbitales d se debe admitir un cierto grado de carácter covalente en el enlace M—L. Esta modificación de la

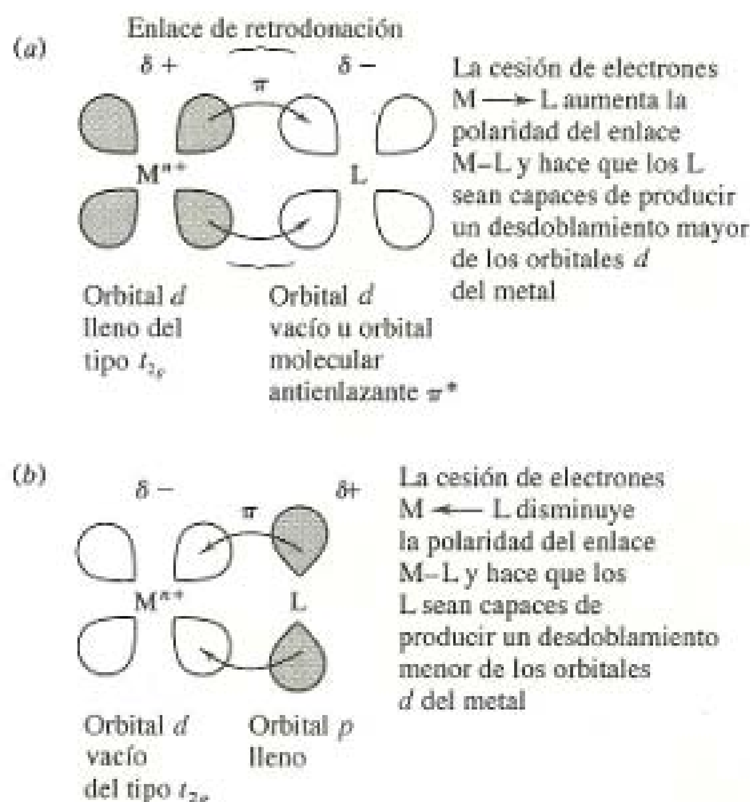


Figura 4.12. Dos tipos de enlaces π M—L. (*a*) Retrodonación, interacción π entre un orbital lleno del metal y un orbital vacío del ligando, que origina una mayor polaridad en el enlace M—L y un mayor desdoblamiento de los orbitales *d* del metal. L pueden ser ligandos de tipo fosfinas, PR_3; arsinas, AsR_3; cianuro, CN^-; y carbonilo, CO. (*b*) Interacción π entre un orbital vacío del metal y un orbital lleno del ligando que da lugar a un enlace M—L menos polar y a un menor desdoblamiento. Aquí, L pueden ser ligandos del tipo hidróxido, OH^-; óxido, O^{2-}; o haluros, I^-, Br^-, Cl^-.

CFT permite explicar algunas de las principales irregularidades de la serie espectroquímica.

Propiedades magnéticas

Según se ha expuesto anteriormente, la magnitud de la energía de desdoblamiento del campo cristalino determina el número de electrones desapareados de un determinado compuesto. De hecho, como veremos en esta sección, tiene una acción directa sobre las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación.

La susceptibilidad molar χ_M se puede definir como una medida del grado en que un mol de una sustancia interacciona con un campo magnético aplicado. Se puede medir en un aparato especial llamado balanza de Gouy, que se muestra esquemáticamente en la Figura 4.13. Esta balanza está instalada de tal manera que la muestra, introducida en un tubo pequeño de vidrio, queda suspendida en el centro del espacio que queda entre los polos de un

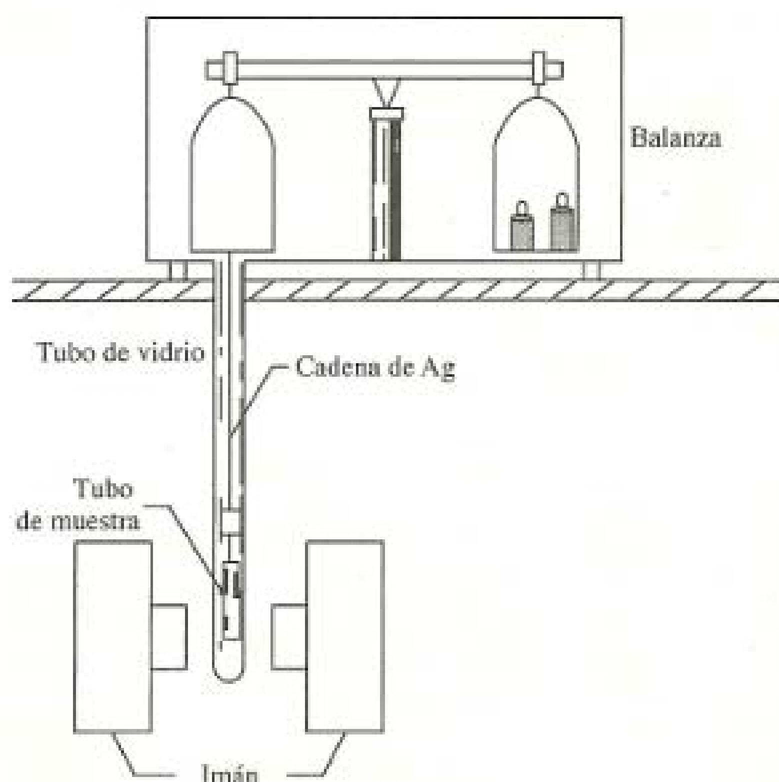


Figura 4.13. Representación esquemática de una balanza de Gouy para medir susceptibilidades magnéticas. La muestra se suspende entre los polos de un potente imán y se pesa en presencia y en ausencia de campo magnético. La diferencia entre los pesos está relacionada con las susceptibilidades gramo y molar. [Adaptado de la Ref. 5.]

potente imán. Utilizando una balanza sensible, se miden las masas de la muestra con y sin campo magnético. A partir de la diferencia entre estas masas se obtiene un valor de susceptibilidad gramo χ_g con la que posteriormente se calcula la susceptibilidad molar χ_M.

El *diamagnetismo* es una propiedad inducida de todos los compuestos que resulta de la repulsión de una sustancia por un campo magnético. El *paramagnetismo* es una propiedad de los compuestos con uno o más electrones desapareados que resulta de la atracción de una sustancia por un campo magnético aplicado. El paramagnetismo es de un orden de magnitud (aproximadamente de 10) mayor que el diamagnetismo de tal modo que, cuando una sustancia paramagnética es atraída por un campo magnético aplicado parece pesar más que sin la acción del campo. Las sustancias que sólo son diamagnéticas parece que pesan un poco menos con campo que sin campo magnético.

La susceptibilidad molar es una propiedad macroscópica que refleja el momento magnético μ, que es una propiedad microscópica de los electrones. La relación general entre χ_M y μ viene dada por la Ecuación (4.5):

$$\mu = 2{,}84\sqrt{\chi_M T} \tag{4.5}$$

Tabla 4.3. Momento magnético de espín de uno a cinco electrones desapareados

Número de electrones desapareados n	Momento magnético de espín, μ_S MB
1	1,73
2	2,83
3	3,87
4	4,90
5	5,92

donde:

T = Temperatura, K.
μ = Momento magnético, unidades cgs denominadas magnetones de Bohr (MB).
χ_M = Susceptibilidad molar $(MB)^2K^{-1}$.

El momento magnético se genera por el movimiento de partículas cargadas. Clásicamente podemos visualizar dos tipos de movimiento electrónico que producen momento magnético. El primero es el movimiento de espín del electrón alrededor de su propio eje. El momento resultante de este «espín del electrón» se denomina *momento magnético de espín* μ_S. El segundo es el movimiento del electrón alrededor del núcleo que da como resultado un *momento magnético orbital* μ_L. Aunque la base teórica del comportamiento magnético está muy lejos del objetivo de este libro, sí que podemos entender que μ_S contribuye mucho más al momento magnético observado (principalmente en los metales de la primera serie de transición) que el momento orbital. μ_S se puede relacionar con el número de electrones desapareados mediante la Ecuación (4.6). En la Tabla 4.3 se dan los momentos magnéticos de espín de uno a cinco electrones desapareados.

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)} \tag{4.6}$$

donde:

n = Número de electrones desapareados.
μ_S = Momento magnético de espín, en unidades magnetones de Bohr (MB).

El resultado de estas relaciones es que a partir de la medida de la susceptibilidad molar de una sustancia paramagnética se puede deducir el momento magnético. Estos momentos se pueden comparar posteriormente con los momentos de espín para deducir el número de electrones desapareados del compuesto.

Por ejemplo, considera los dos compuestos de hierro(III), hexacianoferrato (III) de potasio, $K_3[Fe(CN)_6]$ y hexafluoroferrato(III) de potasio, $K_3[FeF_6]$.

Los cianuros son ligandos de campo fuerte, mientras que los fluoruros son de campo débil. Además, el $Fe^{3+}(d^5)$ puede estar en situaciones de alto y bajo espín, por tanto, estos compuestos pueden tener configuraciones electrónicas diferentes y, por tanto, propiedades magnéticas distintas. Si medimos la susceptibilidad molar de cada uno a temperatura ambiente (25 °C) (y corregimos las distintas contribuciones diamagnéticas implicadas en cada complejo), el resultado es respectivamente, $1{,}41 \times 10^{-3}$ y $14{,}6 \times 10^{-3}$ $(MB)^2K^{-1}$. Utilizando la Ecuación (4.5), se pueden calcular los momentos magnéticos que derivan de los datos experimentales, según se muestra a continuación:

$$K_3[Fe(CN)_6]: \quad \mu = 2{,}84\sqrt{(1{,}41 \times 10^{-3})(298)} = 1{,}84 \text{ MB}$$

$$K_3[FeF_6]: \quad \mu = 2{,}84\sqrt{(14{,}6 \times 10^{-3})(298)} = 5{,}92 \text{ MB}$$

En la Tabla 4.3, vemos que el momento magnético experimental del compuesto de cianuro corresponde a un electrón desapareado. (Un momento experimental ligeramente diferente del valor de espín se atribuye generalmente a una pequeña contribución del movimiento orbital de los electrones desapareados.) Un resultado como este está, de hecho, de acuerdo con una situación t_{2g}^5 de bajo espín y campo fuerte con un electrón desapareado. El compuesto de fluoruro, por otra parte, tiene un momento experimental acorde con una situación $t_{2g}^3e_g^2$ de alto espín y campo débil con cinco electrones desapareados.

Vemos, por tanto, que las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación se pueden explicar mediante la teoría del campo cristalino. Además, estas propiedades se pueden utilizar para comprobar la serie espectroquímica de los ligandos.

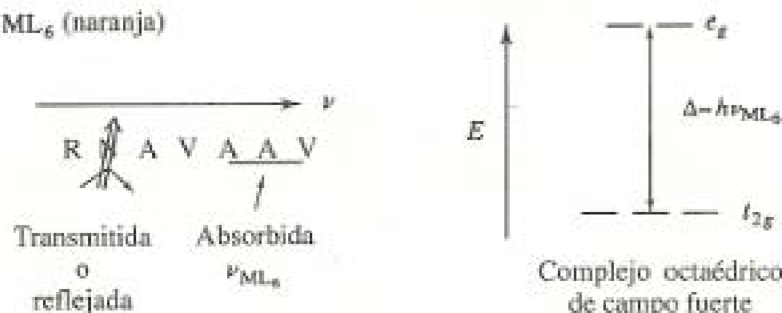
Espectroscopia de absorción y colores de los compuestos de coordinación

Una de las propiedades más llamativas que se ha observado desde muy al principio de los casi doscientos años de trabajo con compuestos de coordinación es la gran variedad de brillantes e intensos colores que suelen presentar. Sabemos que el color es el resultado de la absorción de una parte del espectro visible. Las frecuencias que no se absorben se reflejan o se transmiten desde la sustancia hasta nuestros ojos y producen la sensación que llamamos color. ¿Pero qué ocurre con los compuestos de coordinación que son capaces de emitir tal variedad de colores?

Para responder a esta pregunta empecemos con una situación hipotética. Supongamos que, por ejemplo, un compuesto de coordinación dado, ML_6, es naranja, mientras que un compuesto diferente con el mismo metal, ML'_n, (donde L y L′ son ligandos diferentes y n puede o no ser 6), es violeta. ¿Podemos proponer las razones por las que estos compuestos son coloreados? Además, ¿pueden conducirnos los diferentes colores de los compuestos que contienen el mismo metal a sacar alguna conclusión cualitativa acerca de L y L′, o quizás acerca de n? Consideremos primero ML_6. Hemos dicho que transmite o refleja el naranja. Por tanto, probablemente absorbe luz visible de

mayores frecuencias según se ve en la Figura 4.14*a*. ML'_n, por otro lado, parece absorber luz visible de menor energía. Recuerda que la frecuencia absorbida está directamente relacionada con la energía absorbida por $E = h\nu$, ecuación propuesta inicialmente por Max Planck. Por tanto, como se indica en la figura, parece que hay más diferencia de energía entre los niveles de energía de ML_6 que en ML'_n. La clave de los colores de estos compuestos es que estos niveles de energía (responsables de la absorción de la luz visible y, por tanto, de los colores emitidos), se asignan a los diversos grupos de orbitales *d* degenerados que la teoría del campo cristalino atribuye a los compuestos de coordinación.

Una explicación de la diferencia de colores entre ML_6 y ML'_n podría ser que L′ estuviera antes que L en la serie espectroquímica y, por tanto, ML'_6 absorbería luz de menor frecuencia. Otra posibilidad podría ser que se debiera a un cambio en la geometría del campo cristalino, quizás a un campo tetraédrico, en el que la diferencia de energía entre el grupo de orbitales *d* es significativamente menor que en un campo octaédrico. Las diferentes combi-



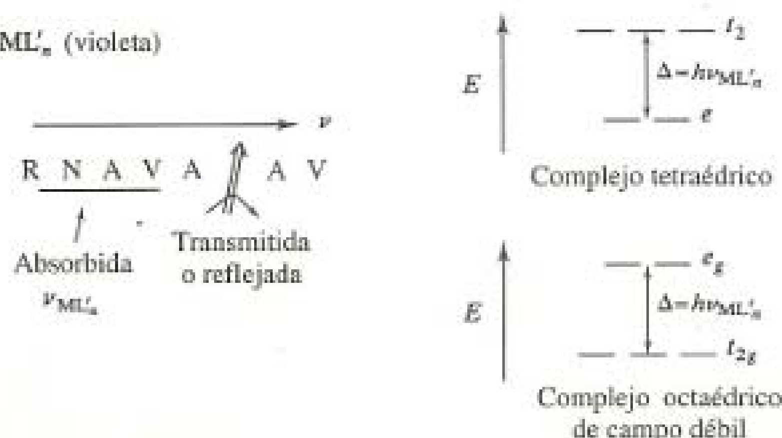
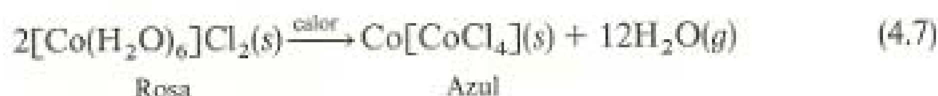


Figura 4.14. Dos compuestos de coordinación coloreados hipotéticos. (*a*) ML_6 absorbe las mayores frecuencias y transmite o refleja las menores frecuencias de la luz visible y se ve naranja. La frecuencia absorbida se corresponde con la gran diferencia de energía entre los grupos de orbitales *d* en un complejo octaédrico de campo fuerte. (*b*) ML'_n absorbe las menores frecuencias y transmite o refleja las mayores frecuencias y se ve violeta. La baja frecuencia absorbida se puede corresponder con un complejo tetraédrico u octaédrico de campo débil. Las letras RNAVAAV corresponden a los colores de la luz visible en orden de menor a mayor frecuencia.

naciones de ligandos, índices de coordinación y metales (incluyendo sus estados de oxidación), por tanto, parecen ser los responsables de la variedad de colores que emiten los compuestos de coordinación.

Un buen ejemplo de los cambios de color anteriores es un tipo de «tinta invisible» que se basa en complejos de cobalto. La tinta con la que escribimos es una solución acuosa ligeramente rosa que es prácticamente incolora y, por tanto, casi invisible cuando se seca. De esta manera el mensaje puede pasar inadvertido por delante de un espectador desprevenido que ve un trozo de papel blanco normal. El color rosa de la tinta se debe al catión hexacuocobalto (II) que se muestra en la Ecuación (4.7). Cuando el receptor del mensaje expone el papel a una fuente de calor (por ejemplo, un encendedor o un secador de pelo), el agua se elimina del complejo original y el mensaje se «transforma» en una forma azul oscura, debido a la formación del ion tetraclorocobaltato(II) que también se muestra en la Ecuación (4.7):



$$\underset{\text{Rosa}}{2[Co(H_2O)_6]Cl_2(s)} \xrightarrow{\text{calor}} \underset{\text{Azul}}{Co[CoCl_4](s)} + 12H_2O(g) \tag{4.7}$$

Los colores de estos dos complejos de cobalto(II) son diferentes porque se han eliminado los seis ligandos agua y sólo queda un número limitado de iones cloruro. El complejo hexacuo octaédrico se caracteriza por un valor de Δ alto porque el agua está después que el cloruro en la serie espectroquímica y porque el campo es octaédrico. Los diferentes desdoblamientos del campo cristalino, por tanto, son responsables de los diferentes colores de los dos complejos. La situación se representa a continuación.



No nos debe sorprender que la explicación anterior sea una presentación muy simplificada de las razones de los diferentes colores de los compuestos de coordinación. Cuando empezamos a examinar los actuales espectros uv-visible de los compuestos de coordinación, empiezan a surgir algunos detalles y complicaciones (¡luz visible, por supuesto!). Alguno de éstos, por ejemplo el espectro de $Ti(H_2O)_6^{3+}(aq)$ que se da en la Figura 4.15, muestra una relación directa entre las frecuencias transmitidas y el color que presenta. Las disoluciones de Ti^{3+} absorben en la frecuencia del verde y transmite el rojo y el azul. Por tanto, lo vemos de color rojo-violeta. La longitud de onda del máximo de absorción es de alrededor de 520 nm. Pero ahora vamos a investigar cómo a partir de estos espectros podemos deducir los valores de Δ en complejos de metales de transición.

Primero, diremos algo de las unidades de longitud de onda, frecuencia y energía que utilizamos generalmente en la interpretación de los espectros uv-visible de los compuestos de coordinación. La longitud de onda se suele expresar en nanometros (1 nanometro = 10^{-9} metro). La frecuencia sería de esperar que se expresara en hertz (o ciclos por segundo), pero estas unidades, como se ve en la Ecuación (4.8) para el caso de $Ti(H_2O)_6^{3+}$, dan como resultado un número poco manejable:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3{,}00 \times 10^{8}\ \mathrm{m/s}}{520 \times 10^{-9}\ \mathrm{m}} = 5{,}77 \times 10^{14}\ \mathrm{s}^{-1}\ (\mathrm{Hz}) \qquad (4.8)$$

En su lugar, las frecuencias (y las energías obtenidas a partir de ellas) se tabulan en base a una unidad especial denominada *número de onda*, $\bar{\nu}$, que es el inverso de la longitud de onda en centímetros. La frecuencia a la que absorbe el $Ti(H_2O)_6^{3+}$, por tanto, será la calculada según la Ecuación (4.9):

$$\bar{\nu}\ (\mathrm{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{(520 \times 10^{-9}\ \mathrm{m})(100\ \mathrm{cm/m})} = 19.200\ \mathrm{cm}^{-1} \qquad (4.9)$$

Por razones de contexto histórico y también por conveniencia, las energías de desdoblamiento del campo cristalino (Δ) se expresan en las mismas unidades. Para algunos iones de metales de transición (por ejemplo, con uno, cuatro, seis y nueve electrones *d*) hay una correspondencia directa entre la energía

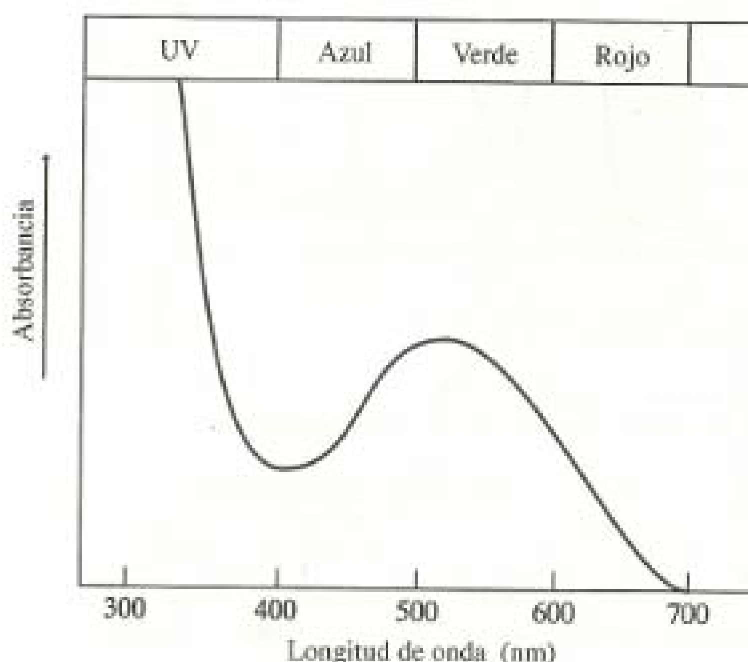


Figura 4.15. Espectro de absorción visible de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Las disoluciones que contienen solamente esta especie absorben la luz verde pero transmiten la luz azul y roja y así lo vemos de color rojo-violeta. La longitud de onda del máximo de absorción es de 520 nm aproximadamente que se corresponde con una frecuencia (y una energía de desdoblamiento del campo cristalino) de 19.200 cm^{-1}. [Adaptado de la Ref. 1, pág. 36.]

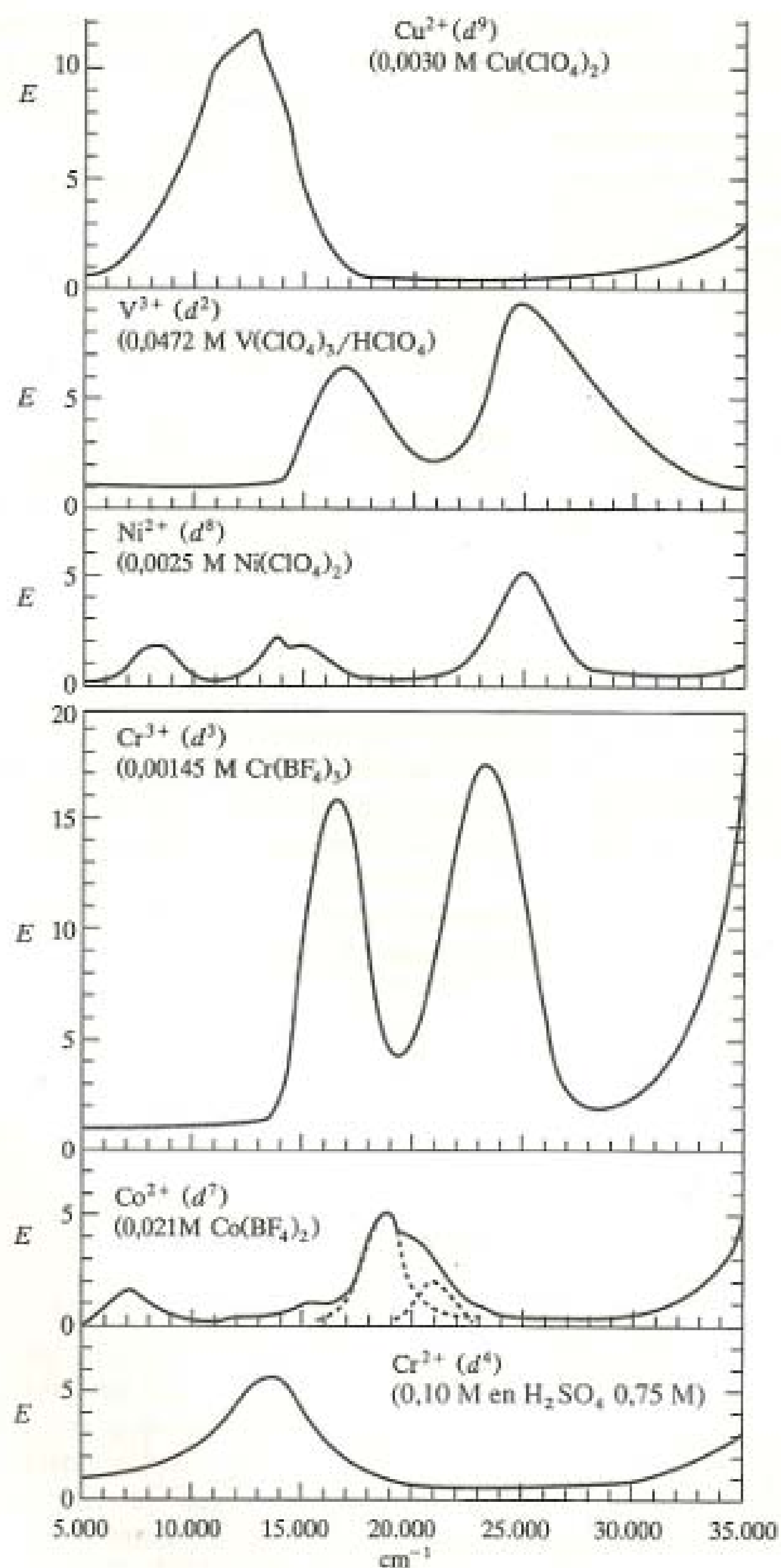


Figura 4.16. Algunos ejemplos de espectros de absorción de complejos de metales de la primera serie de transición. [Adaptado de la Ref. 6.]

que absorbe y la energía de desdoblamiento del campo cristalino. Para $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, Δ_o tiene un valor de 19.200 cm^{-1}. Se puede calcular el valor de Δ_o en kilojulios por mol según se muestra en la Ecuación (4.10), pero estas unidades no se utilizan generalmente para expresar las energías de desdoblamiento. Más bien, según vimos en la Tabla 4.2, se dan en el inverso del centímetro (cm^{-1}), o número de ondas.

$$\Delta_o \text{ (kJ/mol)} = \frac{hc}{\lambda} N \qquad (4.10)$$

$$= \underbrace{\frac{(6{,}626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(3{,}00 \times 10^{8} \text{ m/s})}{520 \times 10^{-9} \text{ m}}}_{\text{J/ion}} \times \underbrace{6{,}023 \times 10^{23}}_{\text{iones/mol}}$$

$$= 230.000 \text{ J/mol} = 230 \text{ kJ/mol}$$

Cuando se cambia el ligando coordinado al titanio(III), cambia la longitud de onda del máximo de absorción. Para el hexaclorotitanato(III), $TiCl_6^{3-}$, $\lambda_{máx} = 770$ nm. Este salto se atribuye a la diferente capacidad de los ligandos cloruro para desdoblar los orbitales *d* del Ti(III). En este caso, Δ_o es 13.000 cm^{-1} (160 kJ/mol), que está de acuerdo con el hecho de que los cloruros estén antes que el agua en la serie espectroquímica.

Antes de terminar con este tema, tenemos que destacar que para la mayoría de los compuestos de coordinación, no hay una correspondencia directa entre las frecuencias a las que absorben y las energías de desdoblamiento del campo cristalino. En la Figura 4.16 se muestran algunos ejemplos. Las razones son complicadas y van mucho más allá del objetivo de este tema, pero tienen que ver con el hecho de que los movimientos orbital y de espín del electrón no son independientes entre sí. De hecho, se «acoplan» y dan lugar a una situación más complicada (incluso si se considera al electrón como partícula según el modelo clásico). Las energías de desdoblamiento que resultan se describen por lo que se conoce como *modelo vector del átomo* y por el esquema de acoplamiento espín-órbita de Russell-Saunders que no se trata en este libro.

RESUMEN

La primera descripción moderna (post-mecano-cuántica) del enlace en compuestos de coordinación fue una ampliación de las ideas de pares electrónicos de Lewis. Sidgwick propuso que la interacción metal-ligando se entendía mejor si se veía como un enlace covalente coordinado en el que el ligando cedía los dos electrones del enlace al átomo o ion metálico. Esta representación clasifica los ligandos como bases de Lewis (donadores de pares de electrones) y los metales como ácidos de Lewis (aceptores de pares de electrones). Los complejos que se obtienen siguen, a menudo, la regla del número atómico efectivo.

Las teorías del campo cristalino, enlace de valencia y orbitales moleculares dieron explicaciones viables del enlace en compuestos de coordinación. La

CFT considera que la interacción M—L es exclusivamente electrostática, mientras que la VBT la considera debida al solapamiento entre los orbitales atómicos híbridos y originales adecuados. La MOT construye orbitales moleculares polinucleares similares a los orbitales atómicos mononucleares. CFT, si incluye la participación de un cierto grado de carácter covalente, es la teoría de enlace más válida, sobre todo en un nivel de iniciación.

El estudio de la teoría del campo cristalino comienza con dos conceptos fundamentales: la teoría culómbica de interacciones electrostáticas y el conocimiento detallado de la forma de los orbitales *d*. Los diagramas de cortes transversales en dos dimensiones de los orbitales hidrogenoides muestran a los orbitales como si estuvieran «cortados en piezas de tela circulares» por varios nodos. La suma de las probabilidades de encontrar al electrón en un subnivel dado es una esfera. Los cinco orbitales *d* están compuestos por cuatro orbitales similares y uno especial, el d_{z^2}. Para ver que la forma y la energía del d_{z^2} no son exclusivas, se visualiza primero un grupo de seis orbitales *d* dependientes. El orbital d_{z^2} es una combinación lineal de dos de estos orbitales dependientes que son exactamente iguales a los otros cuatro.

Cuando se sitúa un campo octaédrico alrededor de un átomo o ion metálico, los cinco orbitales *d* independientes del metal se dividen en dos grupos, los orbitales de menor energía t_{2g} que se sitúan entre los ligandos y los orbitales de mayor energía e_g que se dirigen directamente a ellos. La energía de estos dos grupos degenerados se puede calcular en relación al baricentro, la energía media del grupo de orbitales del mismo subnivel. La diferencia de energía entre estos grupos de orbitales se denomina energía de desdoblamiento del campo cristalino Δ.

Cuando un campo octaédrico se somete a una elongación tetragonal debido al movimiento gradual de los ligandos del eje *z*, varían las energías de los orbitales *d*. Cualquier orbital con un componente en el eje *z* se hace más estable. Si se eliminan totalmente los ligandos del eje *z* se obtiene un campo de ligandos plano cuadrado. Las diferencias entre las energías de los distintos orbitales en un campo plano cuadrado se expresan en relación a las calculadas en un campo octaédrico. Un campo tetraédrico se puede visualizar como la mitad de un campo cúbico. En ambos casos, tetraédrico y cúbico, todos los orbitales están situados entre los ligandos con distintas orientaciones. Tres orbitales (el grupo t_2) apuntan menos directamente hacia los ligandos que los otros dos (el grupo *e*). La energía de desdoblamiento de un campo cristalino tetraédrico es aproximadamente la mitad que la del campo octaédrico.

Los valores relativos de la energía de apareamiento *P* y la energía de desdoblamiento del campo cristalino Δ determinan si un complejo será de campo fuerte y bajo espín o de campo débil y alto espín. Ambas posibilidades se dan en configuraciones d^4, d^5, d^6 y d^7 y campos octaédricos. Se pueden calcular en todos los casos las energías de estabilización del campo cristalino (CFSE).

Los factores que afectan a la magnitud de la energía de desdoblamiento del campo cristalino incluyen: 1) la geometría del campo; 2) la carga y el tamaño del metal; 3) la capacidad del ligando para desdoblar los orbitales *d*, y 4) el grado y la naturaleza de la contribución covalente al enlace M—L. La

teoría del campo cristalino electrostático explica los dos primeros factores. Sin embargo, no es útil para entender la serie espectroquímica en la que los ligandos se ordenan por su capacidad creciente para desdoblar los orbitales *d*. Para empezar a explicar esta serie se debe admitir una cierta participación covalente en el enlace M—L. Las interacciones covalentes, principalmente las de tipo π, pueden modificar la polaridad de la interacción M—L y, por tanto, se deben tener en cuenta para entender la posición que ocupan algunos ligandos en la serie.

La confirmación de la teoría del campo cristalino viene de la consideración de las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación. Las susceptibilidades molares, obtenidas a partir de medidas en la balanza de Gouy, se pueden relacionar con el momento magnético del complejo. De la comparación entre este momento magnético experimental y los momentos de «espín» se obtiene el número de electrones desapareados de un compuesto. El resultado que se obtiene de considerar las propiedades magnéticas está de acuerdo con la teoría del campo cristalino.

Los compuestos son coloreados porque absorben algunas longitudes de onda de la luz visible y transmiten o reflejan otras. Absorben frecuencias de la luz visible debido a la diferencia de energía que hay entre los distintos grupos de orbitales *d*, por la presencia de un campo de ligandos. Combinaciones distintas de ligandos, números de coordinación y metales hacen que estas sustancias emitan una gran variedad de colores.

Las frecuencias de luz que absorben y las energías de desdoblamiento del campo cristalino asociadas se expresan generalmente en el inverso del centímetro (cm^{-1}) o número de ondas. Las frecuencias obtenidas a partir del espectro uv-visible se pueden relacionar directamente, en algunos casos, con la energía de desdoblamiento del campo cristalino. Sin embargo, en otros casos no se da esta relación debido al acoplamiento de los movimientos orbital y de espín electrónico. A partir de los resultados de los espectros uv-visible surge la serie espectroquímica.

PROBLEMAS

4.1. La clásica reacción ácido-base entre iones hidrógeno e iones hidroxilo para producir agua se puede explicar según las definiciones de Arrhenius, Brønsted-Lowry y Lewis. Clasifica cada reactivo como ácido o base según cada definición y justifica brevemente esta clasificación.

4.2. La reacción del ácido bórico, $B(OH)_3$, con iones hidroxilo, OH^-, para producir tetrahidroxoborato, $B(OH)_4^-$, se clasifica mejor como una reacción ácido-base de Lewis que si se hace según las definiciones de Arrhenius o Brønsted-Lowry. Escribe una ecuación para esta reacción y clasifica los dos reactivos como ácidos o bases de Lewis.

4.3. La hemoglobina es el agente que transfiere el oxígeno (respiración) en la mayoría de los animales. En este proceso se une una molécula de dioxígeno al átomo central de hierro de la hemoglobina y la oxihemoglobina obtenida se transporta desde los pulmones hasta los tejidos. ¿En qué sentido se puede considerar la respiración una reacción ácido-base?

4.4. La reacción entre el ion óxido y el dióxido de carbono para obtener carbonato se puede clasificar como una reacción ácido-base. ¿Bajo qué definición(es) ácido-base se puede hacer esta clasificación? ¿Qué definición(es) no se puede utilizar para hacer esta clasificación? Explica brevemente tu respuesta.

4.5. Calcula el número atómico efectivo (EAN) del metal en cada uno de los siguientes compuestos de coordinación o iones complejos:

(*a*) $[IrCl_6]^{3-}$
(*b*) $Fe(CO)_5$
(*c*) $Cr(CO)_6$
(*d*) $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$
(*e*) $[RuCl_2(PPh_3)_3]$

¿Cuál de estas especies sigue la regla EAN?

4.6. Calcula el número atómico efectivo (EAN) del metal en cada uno de los siguientes compuestos de coordinación o iones complejos:

(*a*) $[Cu(NH_3)_4]^+$
(*b*) $[Ag(NH_3)_2]^+$
(*c*) $[Fe(CN)_6]^{4-}$
(*d*) $[Mo(CO)_6]$
(*e*) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$

¿Cuál de estas especies sigue la regla EAN?

4.7. Explica brevemente, utilizando la ley de Coulomb [Ecuación (4.3)], por qué se dice que se libera energía cuando un protón y un electrón, situados a una distancia infinita, se unen para formar un átomo de hidrógeno.

4.8. Explica brevemente, utilizando la ley de Coulomb [Ecuación (4.3)], por qué se dice que la energía potencial de un sistema con dos electrones aumenta cuando se acercan el uno al otro desde una distancia infinita.

4.9. Representa detalladamente los orbitales $3d_{xy}$ y $3d_{x^2-y^2}$.

4.10. Representa detalladamente todos los orbitales $3d$ que están situados entre los ejes cartesianos.

4.11. Representa detalladamente todos los orbitales $3d$ que se dirigen hacia los ejes cartesianos.

4.12. Representa detalladamente todos los orbitales atómicos $3d$ dependientes que se dirigen hacia los ejes cartesianos.

4.13. Explica con tus propias palabras la relación que existe entre el orbital $3d_{z^2}$ y los otros cuatro orbitales d.

4.14. Explica con tus propias palabras cómo los seis orbitales $3d$ dependientes se condensan en los cinco orbitales $3d$ independientes que consideramos normalmente.

4.15. ¿Cómo se podrían desdoblar los orbitales $3p$ en un campo octaédrico? Justifica brevemente tu respuesta.

4.16. Utilizando los seis orbitales d dependientes en lugar de los cinco que se utilizan generalmente:

(*a*) Dibuja un diagrama de energía detallado que muestre el desdoblamiento de los seis orbitales d en un campo octaédrico. Señala Δ_o e indica la posición del baricentro del subnivel.

(*b*) Utilizando como ejemplos representativos d_{xz} y $d_{z^2-x^2}$, explica brevemente las posiciones relativas de los orbitales *d* en el diagrama de niveles de energía anterior.

4.17. ¿La variación de entropía que se produce cuando se sitúa un campo de ligandos octaédrico alrededor de un ion metálico, según se describe en la Sección 4.2, será positiva o negativa? Justifica brevemente la respuesta. ¿Significa ese resultado que la variación de entalpía en este proceso tiene que ser necesariamente negativa para que el proceso sea espontáneo? De nuevo, justifica brevemente la respuesta.

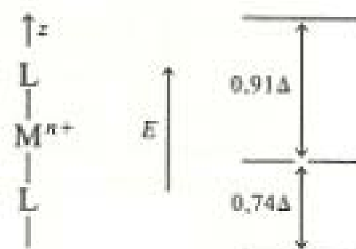
4.18. Explica brevemente con tus propias palabras por qué los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ deben estar degenerados en un campo octaédrico a pesar de que sus formas son diferentes.

4.19. Imagina que un campo octaédrico se comprime tetragonalmente a lo largo del eje *z*. (Es decir, imagina que los ligandos del eje *z* se acercan al metal mientras que los ligandos de los ejes *x* e *y* se van alejando.) Dibuja un esquema claro que muestre el efecto de un campo octaédrico en la energía de los cinco orbitales *d*, a partir de sus posiciones iniciales. Razona brevemente el cambio de energía de cada orbital.

4.20. Imagina que la compresión tetragonal que se describe en el Problema 4.19 continúa hasta obtener un campo lineal. A continuación se muestra el diagrama de niveles de energía sin nombrar para el campo lineal obtenido.

(*a*) Coloca cada orbital en el diagrama y razona brevemente esta colocación.

(*b*) Calcula la posición del baricentro en el campo lineal a partir de las diferencias de energía dadas en el diagrama. (*Aclaración*: Recuerda que el aumento neto de energía respecto al baricentro tiene que ser igual a la disminución neta.)



***4.21.** Utiliza la Figura 4.6 para determinar la posición del baricentro en un campo cristalino plano cuadrado. (*Aclaración*: Recuerda que el aumento neto de energía respecto al baricentro tiene que ser igual a la disminución neta.)

4.22. Representa un diagrama de niveles de energía de los orbitales 3*p* en un campo plano cuadrado situado en el plano *xy*. Señala todos los orbitales y sus energías relativas.

4.23. Un complejo d^9 elongado tetragonalmente ¿es más o menos estable que un complejo octaédrico? Dibuja un diagrama de desdoblamiento de niveles de energía para justificar tu respuesta.

4.24. (*a*) Utilizando las coordenadas cartesianas relativas a los ocho ligandos de los vértices de un cubo que se muestran en la Figura 4.7, indica el desdoblamiento de los orbitales *d* en un campo de ligandos «cúbico».

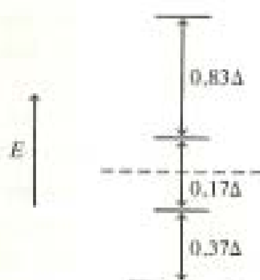
(*b*) Utilizando como ejemplos los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$, explica por qué los colocaste donde lo hiciste en el diagrama de desdoblamiento del campo cristalino.

4.25. En el ion $[PaF_8]^{3-}$ los ligandos que rodean al ion protactinio presentan una disposición cúbica.

(*a*) ¿Cuál es el diagrama del desdoblamiento de orbitales *d* en este ion?
(*b*) Señala el principal desdoblamiento de energía en el esquema con Δ_c, indica el baricentro y calcula la energía de cada orbital *d* con respecto al baricentro.

4.26. A continuación se da el diagrama de desdoblamiento del campo cristalino para un campo cristalino de *pirámide cuadrada.* (El eje *z* pasa por el vértice de la pirámide, mientras que los cuatro ligandos ecuatoriales están situados a lo largo de los ejes *x* e *y* + y −.

(*a*) Asigna cada nivel de energía al orbital 3*d* apropiado. Justifica brevemente estas asignaciones.

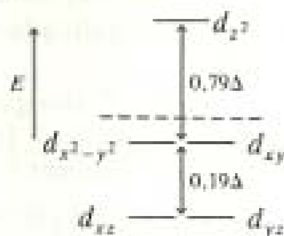


(*b*) Demuestra que la línea de puntos del diagrama de niveles de energía anterior representa el baricentro.

4.27. Dibuja un diagrama de niveles de energía para los seis orbitales *d* dependientes en un campo cristalino lineal (imagínate que los dos ligandos se encuentran en el eje *z* positivo y negativo). Sitúa el baricentro en tu diagrama. Razona brevemente tu diagrama de niveles de energía.

4.28. Dibuja un diagrama detallado que muestre cómo puede romperse la triple degeneración de los orbitales *p* de un átomo libre por un campo de ligandos lineal situado en el eje *z*. Señala la posición del baricentro y la energía de cada orbital en función de la energía de desdoblamiento de un campo cristalino lineal, Δ_L.

4.29. A continuación se muestra el diagrama del desdoblamiento de un campo cristalino de bipirámide trigonal. A partir de la información dada, calcula *cuantitativamente* la posición del baricentro (la línea de puntos indica la situación cualitativa).



4.30. Los complejos tetraédricos casi siempre son de alto espín, mientras que los complejos octaédricos pueden ser de alto o de bajo espín dependiendo del metal y/o del ligando. ¿Cuál es la explicación más probable de este resultado experimental?

4.31. Imagina que son posibles complejos tetraédricos tanto de alto como de bajo espín. ¿Cuántos electrones d, d^n, tendrían ambas posibilidades de alto y bajo espín? Para apoyar tu respuesta, escribe las configuraciones electrónicas de ambas posibilidades (en función de t_2 y e).

4.32. Debido a que en el caso de un campo plano cuadrado, solamente el desdoblamiento entre los dos niveles de energía superiores puede dar situaciones de alto y bajo espín, ¿cuántos electrones d, d^n, tendrían ambas posibilidades? Justifica brevemente tu respuesta.

4.33. Debido a que el desdoblamiento entre los dos niveles de energía superiores en un campo de bipirámide trigonal (ver Problema 4.29) puede dar situaciones de alto y bajo espín, ¿cuántos electrones d, d^n, tendrían ambas posibilidades? Justifica brevemente tu respuesta.

4.34. ¿Cuántos electrones d tienen los siguientes iones en su capa de valencia: Cr^{3+}, Co^{2+}, Pd^{4+}, Pt^{2+} y Cu^{2+}?

4.35. ¿Cuántos electrones desapareados habrá en cada uno de los siguientes casos?:

(*a*) d^4, octaédrico, bajo espín.
(*b*) d^6, tetraédrico, alto espín.
(*c*) d^9, plano cuadrado.
(*d*) d^7, octaédrico, alto espín.
(*e*) d^2, cúbico.
(*f*) d^8, octaédrico, con elongación tetragonal.

4.36. Calcula la CFSE en los casos d^3 y d^8 octaédricos.

4.37. Comprueba las CFSE que se dan en la Tabla 4.1 para los casos d^5, d^6 y d^7 (tanto de alto como de bajo espín).

4.38. Determina la energía de estabilización del campo cristalino en función de Δ y P para cada uno de los siguientes casos:

(*a*) $[Fe(CN)_6]^{4-}$.
(*b*) $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$.
(*c*) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

En los casos en que sean posibles situaciones de alto y bajo espín, justifica brevemente tu elección para el cálculo de CFSE.

4.39. Determina la energía de estabilización del campo cristalino en función de Δ y P para cada uno de los siguientes casos:

(*a*) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$.
(*b*) $[PtCl_6]^{2-}$.
(*c*) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$.

En los casos en que sean posibles situaciones de alto y bajo espín, justifica brevemente tu elección para el cálculo de CFSE.

4.40. Los complejos con ocho electrones d (d^8) unas veces son plano cuadrados y otras octaédricos. Considera los complejos de alto espín $[NiCl_4]^{2-}$ y $[NiCl_6]^{4-}$. Dados los diagramas de desdoblamiento para estos dos campos y los resultados del Problema 4.21, calcula la energía de estabilización del campo cristalino para los dos casos d^8 y deduce qué configuración es más favorable y bajo qué condiciones.

4.41. Utilizando los resultados del Problema 4.29, calcula la energía de estabilización del campo cristalino de un ion d^6 en un campo de bipirámide trigonal. (Si son posibles las dos situaciones alto y bajo espín, calcula la CFSE para ambos casos e indica las condiciones en que sería más estable la situación de bajo espín.)

4.42. Dado un ion metálico de configuración d^7 y los resultados del cálculo del Problema 4.20, calcula la energía de estabilización del campo cristalino para un campo lineal y una configuración de alto espín.

4.43. En el Problema 4.26 se muestra el diagrama del desdoblamiento del campo cristalino para un campo cristalino de pirámide cuadrada. En la sustitución de un ligando por otro en una esfera de coordinación octaédrica, el primer paso suele ser la pérdida de un ligando para formar un compuesto intermedio de pirámide cuadrada. Cuando este paso se acompaña de una ganancia de energía de estabilización del campo cristalino (CFSE) con respecto al complejo octaédrico, la sustitución suele ser rápida, mientras que si se pierde CFSE la sustitución es lenta. Calcula la CFSE para las formas octaédrica y de pirámide cuadrada para un complejo de campo fuerte de Co^{3+}. ¿Qué piensas, que las reacciones de sustitución de estos complejos serán rápidas o lentas?

4.44. Aplica el término *impedimento estérico* a la descripción del movimiento de los ligandos del plano xy en una compresión tetragonal.

4.45. Las energías de desdoblamiento del campo cristalino Δ_o para PtF_6^{2-}, $PtCl_6^{2-}$ y $PtBr_6^{2-}$ son respectivamente 33.000, 29.000 y 25.000 cm^{-1}. ¿Estos valores son altos o bajos? Justifica brevemente estos valores con respecto a los que se muestran en la Tabla 4.2.

4.46. ¿Qué se dará en el complejo $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$, una situación de alto o de bajo espín? Explica brevemente tu respuesta.

4.47. Coloca los siguientes iones en orden creciente de separación entre los grupos de orbitales d t_{2g} y e_g, es decir, en orden creciente de Δ_o.

$[CoI_6]^{3-}$ __________

$[CoI_6]^{4-}$ __________

$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ __________

$[Rh(CN)_6]^{3-}$ __________

$[RhI_6]^{3-}$ __________

$[Ir(CN)_6]^{3-}$ __________

↓ Orden creciente de separación entre orbitales d

4.48. Justifica brevemente la situación que ocupan los *complejos de yodo* en la serie que has elaborado en el Problema 4.47.

4.49. ¿Cuántos electrones desapareados tendrán $[Re(CN)_6]^{3-}$ y $[MnCl_6]^{4-}$? Expresa las configuraciones electrónicas de cada ion en función de los grupos de orbitales t_{2g} y e_g. Razona tu respuesta cuidadosamente.

4.50. Explica brevemente por qué las fosfinas (PR_3) son, en general, ligandos de campo más fuerte que las aminas (NR_3).

4.51. Según la teoría del campo cristalino, el ion fluoruro debería ser un ligando de campo fuerte, mientras que la molécula de trifenilfosfina, PR_3 (donde

***4.52.** Los sulfuros, R_2S, podrían actuar como ligandos. ¿Dónde piensas que estarían situados en la serie espectroquímica, al principio, al final o en el centro? (*Aclaración*: Considera la posibilidad de que estos ligandos formen enlaces π.)

4.53. Calcula el momento magnético de espín de un ion d^6 en campos octaédricos y tetraédricos generados por ligandos de campo fuerte y débil.

4.54. $Na_2[Ni(CN)_4] \cdot 3H_2O$ es diamagnético. Deduce la geometría del anión complejo $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Explica brevemente tu respuesta.

4.55. A continuación se muestran los momentos magnéticos experimentales de cuatro complejos de manganeso. Deduce si estos complejos son de alto o de bajo espín. Escribe también las configuraciones electrónicas (en función de los grupos de orbitales 3*d* t_{2g} y e_g) que sean concordantes con estos momentos magnéticos observados.

Complejo	μ_{exptl}, MB
$[Mn(CN)_6]^{4-}$	1,8
$[Mn(CN)_6]^{3-}$	3,2
$[Mn(NCS)_6]^{4-}$	6,1
$[Mn(acac)_3]$	5,0

4.56. El complejo RuL_5 de Ru^{2+} (d^6) y de geometría pirámide cuadrada, tiene un momento magnético de 2,90 MB. Calcula la CFSE de este complejo. (*Aclaración*: Sitúa los seis electrones en el diagrama de desdoblamiento de un campo de pirámide cuadrada que se da en el Problema 4.26.)

4.57. ¿Cuál de los complejos de yodo de la serie del Problema 4.47 presentará mayor susceptibilidad molar? Explícalo brevemente. Calcula el valor del momento magnético de espín de este complejo como parte de tu respuesta.

4.58. Un complejo de niquel(II) $[NiCl_2(PPh_3)_2]$, tiene un momento magnético experimental de 2,96 MB. El complejo análogo de paladio(II) es diamagnético. Dibuja y nombra todos los isómeros posibles del compuesto de paladio. Justifica brevemente tu respuesta. (Imagina que todos los compuestos tienen la misma geometría alrededor del átomo central.)

4.59. Las susceptibilidades magnéticas de los siguientes complejos de rutenio, $[RuF_6]^{4-}$ y $[Ru(PR_3)_6]^{2+}$ son respectivamente, $1{,}01 \times 10^{-2}$ y aproximadamente cero. ¿Cuántos electrones desapareados concuerdan con estos resultados? (Imagina que $T = 298$ K.) Justifica brevemente tu respuesta.

4.60. Explica breve y cualitativamente por qué muchos ciano complejos de iones metálicos de transición divalentes son amarillos, mientras que muchos acuo complejos de los mismos iones son azules o verdes.

4.61. ¿Te sorprendería ver que todos los complejos de la serie que se elaboró en el Problema 4.47 presentan diversas tonalidades de magenta (rojo púrpura)? Razona brevemente tu respuesta.

4.63. Una solución de $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ es verde y paramagnética (μ = 2,90 MB), mientras que una solución de $[Ni(CN)_4]^{2-}$ es incolora y diamagnética. Sugiere una explicación cualitativa de estos hechos. Incluye en tu respuesta unos diagramas que muestren la geometría molecular y los niveles de energía de los orbitales *d* en estos iones complejos.

4.64. En un párrafo conciso, indica cómo se podría construir parte de la serie espectroquímica utilizando la espectroscopia visible, esto es, midiendo las longitudes de onda de la luz visible absorbida por los compuestos.

4.65. Hay numerosos hechos experimentales que confirman la teoría del campo cristalino. Nombra y describe brevemente la naturaleza de dos de ellos.

CAPITULO 5

VELOCIDAD Y MECANISMOS DE LAS REACCIONES DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION

Una vez discutida la historia y nomenclatura (Capítulo 2), las estructuras (Capítulo 3) y el enlace (Capítulo 4) de los compuestos de coordinación, vamos a abordar el estudio de la reactividad de estos compuestos. Comenzaremos con un estudio sobre los tipos de reacciones más comunes, lo que nos permitirá afrontar, rápidamente, aspectos más importantes sobre cómo tienen lugar estas reacciones. Por ejemplo, empezaremos considerando si las reacciones se producen inicialmente: 1) porque dos moléculas de los reactantes colisionan para producir un intermedio inestable que se rompe para formar las moléculas del producto, o 2) porque una molécula de reactante se rompe y el fragmento resultante colisiona con otra molécula de reactante para dar lugar a la molécula de producto. Estas cuestiones se refieren a las vías o *mecanismos* de las reacciones en las que estan implicados los compuestos de coordinación. Entonces veremos que el mecanismo favorable, es decir, el más probable será aquel que presente menor valor de energía para la formación del intermedio de la reacción. Para la investigación de estos cambios energéticos será necesario utilizar los conocimientos adquiridos en el capítulo anterior sobre el enlace, tanto en los reactantes y productos como en las posibles moléculas intermedias que se produzcan en el curso de la reacción.

5.1. UNA BREVE VISION SOBRE LOS TIPOS DE REACCIONES

La Figura 5.1 presenta una clasificación sobre los tipos de reacciones más comunes de los compuestos de coordinación. Comenzando, en el centro de la figura, con un compuesto de fórmula general $[ML_n]^{n+}$, se indican las

reacciones de sustitución, disociación, adición, procesos redox o reacciones de transferencia de electrones y la reacción de un ligando coordinado. Observa que en la Figura 5.1 hay una gran simplificación del problema, puesto que todos los ligandos del compuesto de partida son idénticos. (Los compuestos en los que todos los ligandos unidos al átomo o ion central son idénticos se denominan *homolépticos.*) La mayor parte de las reacciones en las que intervienen los compuestos de coordinación implican la presencia de compuestos heterolépticos (aquellos con más de un tipo de ligando), pero por razones de simplificación éstos no están específicamente representados en la figura. Como veremos posteriormente hay muchas reacciones que son combinaciones de los tipos indicados en la figura. Con estas premisas vamos a comenzar una breve discusión sobre cada uno de los tipos de reacción. Las *reacciones de sustitución*, mostradas en la parte superior de la figura, son las más frecuentes. Implican la sustitución de un ligando de la esfera de coordinación por otro, sin modificar el número de coordinación ni el estado de oxidación del metal. Algunas veces, se produce una sustitución total de los ligandos de un complejo homoléptico por un ligando diferente, como muestra la Ecuación (5.1), pero lo más frecuente es que se sustituya una parte de los ligandos, como muestran las Ecuaciones (5.2) y (5.3).



$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4NH_3(aq) \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O \qquad (5.1)$$



$$[Cr(CO)_6] + 3PPh_3 \longrightarrow [Cr(CO)_3(PPh_3)_3] + 3CO(g) \qquad (5.2)$$



$$[PtCl_4]^{2-} + NH_3 \longrightarrow [Pt(NH_3)Cl_3]^- + Cl^-(aq) \qquad (5.3)$$

La tendencia a que tales reacciones se produzcan se tabula normalmente en términos de los valores de las constantes de equilibrio parciales y totales. Por ejemplo, la reacción del ion tetracuo cobre(II) con amoníaco en disolución acuosa, mostrada en la Ecuación (5.1), puede desdoblarse en cuatro reacciones

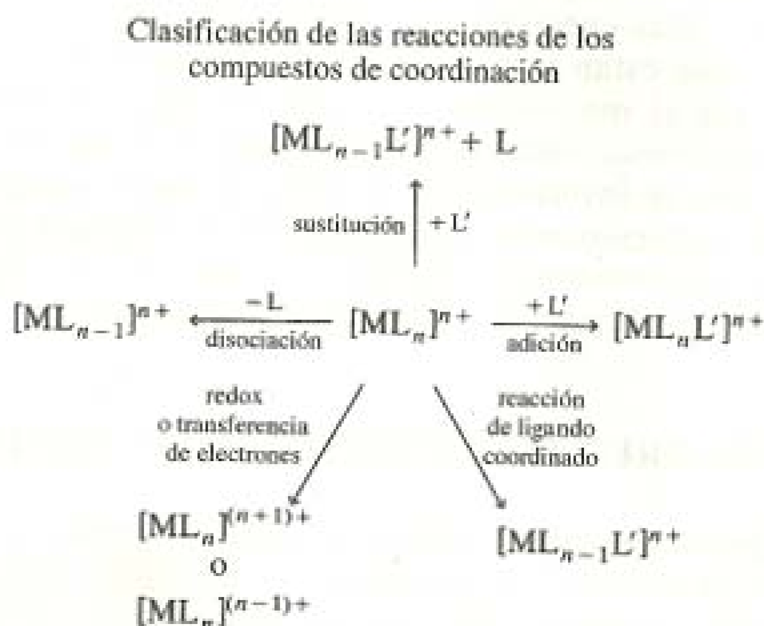


Figura 5.1. Cinco tipos diferentes de reacciones de compuestos de coordinación: sustitución, disociación, adición, redox o de transferencia de electrones y reacción de un ligando coordinado.

parciales que suponen la sustitución de una molécula de agua cada vez, como se indica en las Ecuaciones (5.4) a (5.7):



$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)(H_2O)_3]^{2+} + H_2O \qquad (5.4)$$

$$K_1 = \frac{[\{Cu(NH_3)(H_2O)_3\}^{2+}]}{[\{Cu(H_2O)_4\}^{2+}][NH_3]}$$



$$[Cu(NH_3)(H_2O)_3]^{2+} + NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+} + H_2O \qquad (5.5)$$

$$K_2 = \frac{[\{Cu(NH_3)_2(H_2O)_2\}^{2+}]}{[\{Cu(NH_3)(H_2O)_3\}^{2+}][NH_3]}$$



$$[Cu(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+} + NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_3(H_2O)]^{2+} + H_2O \qquad (5.6)$$

$$K_3 = \frac{[\{Cu(NH_3)_3(H_2O)\}^{2+}]}{[\{Cu(NH_3)_2(H_2O)_2\}^{2+}][NH_3]}$$



$$[Cu(NH_3)_3(H_2O)]^{2+} + NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + H_2O \qquad (5.7)$$

$$K_4 = \frac{[\{Cu(NH_3)_4\}^{2+}]}{[\{Cu(NH_3)_3(H_2O)\}^{2+}][NH_3]}$$

La constante de equilibrio K_n para cada una de las sustituciones de un ligando por otro se denomina *constante de equilibrio parcial*. Puesto que estas reacciones se llevan a cabo en disolución acuosa, donde la concentración de agua se puede considerar prácticamente constante, la concentración de agua $[H_2O]$, no aparece en las correspondientes ecuaciones de balance de masas, sino que se introduce en el valor de cada K. (Debes estar familiarizado con este tipo de aproximaciones por los conocimientos adquiridos anteriormente, por ejemplo, las expresiones de K_a y K_b utilizadas en los problemas de equilibrios ácido-base en medio acuoso.) La sustitución total de las cuatro moléculas de agua como ligando por amoníaco como ligando [Ecuación (5.1)] puede describirse por una *constante de equilibrio total*, simbolizada por β. Puesto que han sido sustituidos cuatro ligandos, se designa por β_4. La constante de equilibrio total es exactamente el producto de las cuatro constantes de equilibrio parciales, como se indica en la Ecuación (5.8):

$$\beta_4 = \frac{[\{Cu(NH_3)_4\}^{2+}]}{[\{Cu(H_2O)_4\}^{2+}][NH_3]^4} = K_1K_2K_3K_4 \qquad (5.8)$$

Como ya vimos en el Capítulo 3, sobre la estructura de los compuestos de coordinación, son mucho más numerosos los complejos heterolépticos que los homolépticos. Este hecho también influye en las reacciones de sustitución. Las Ecuaciones (5.9) y (5.10) muestran dos ejemplos bastante frecuentes. La

primera de ellas, reacción de un complejo con agua, es una *reacción de acuación*, mientras que la segunda, reacción con un anión, es una *reacción de «anación»*. Volveremos a discutir con más detalle estas reacciones en la Sección 5.3.



$$[Co(NH_3)_5NO_3]^{2+} + H_2O \longrightarrow [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + NO_3^- \qquad (5.9)$$



$$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + Cl^- \longrightarrow [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O \qquad (5.10)$$

Las *reacciones de disociación*, mostradas en la parte central izquierda de la Figura 5.1, implican una disminución en el número de ligandos y, a veces, aunque no siempre, una disminución en el número de coordinación. Un ejemplo en el que se produce una disminución en el número de coordinación es la reacción de la «tinta invisible» descrita en el capítulo anterior y recogida en la Ecuación (5.11). En la Ecuación (5.12) se muestra una reacción de disociación en la que el número de coordinación no disminuye porque se produce la sustitución de un ligando bidentado por dos ligandos monodentados.



$$\underset{\text{Rojo}}{2[Co(H_2O)_6]Cl_2} \longrightarrow \underset{\text{Azul}}{Co[CoCl_4]} + 12H_2O \qquad (5.11)$$



$$[Cr(en)_3]Cl_3 \xrightarrow{120\,^{\circ}C} [CrCl_2(en)_2]Cl + en \qquad (5.12)$$

Las *reacciones de adición*, que se muestran en la parte central derecha de la Figura 5.1, van acompañadas de un aumento en el número de coordinación del metal. La mayor parte de las reacciones de adición se producen en complejos en los que el metal tiene, inicialmente, un número de coordinación pequeño, por razones estéricas. Por ejemplo, la Ecuación (5.13) muestra un complejo tetraédrico de titanio que acepta dos ligandos cloruro adicionales, transformándose en el complejo octaédrico hexaclorotitanato(IV). La Ecuación (5.14) muestra una molécula plano cuadrada de bis(acetilacetonato) cobre(II) aceptando una molécula del ligando piridina (py) para formar un producto con estructura de pirámide cuadrada.



$$TiCl_4 + 2Cl^- \longrightarrow [TiCl_6]^{2-} \qquad (5.13)$$



$$Cu(acac)_2 + py \longrightarrow Cu(acac)_2py \qquad (5.14)$$

Las *reacciones de oxidación-reducción o de transferencia de electrones*, que se indican en la parte inferior izquierda de la Figura 5.1, implican la oxidación o reducción de un átomo o ion metálico de transición coordinado. En la figura se representa el caso más sencillo de transferencia electrónica en el que el número de coordinación permanece inalterado. La Ecuación (5.15) es un ejemplo en el que el ion hexaminorutenio(III) es reducido por la adición del ion cromo(II), mientras que en la Ecuación (5.16) el ion complejo hexaciano ferra-

to(II) es oxidado por la acción del ion hexacloroiridato(IV). En ninguno de los dos casos se produce una modificación en el número de coordinación.



$$[Ru(NH_3)_6]^{3+} + Cr^{2+} \longrightarrow [Ru(NH_3)_6]^{2+} + Cr^{3+} \qquad (5.15)$$



$$[Fe(CN)_6]^{4-} + [IrCl_6]^{2-} \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + [IrCl_6]^{3-} \qquad (5.16)$$

Hay casos, no representados en la Figura 5.1, en los que la oxidación de un átomo o ion metálico complejado se ve acompañada de la adición de uno o más ligandos, aumentándose el número de coordinación. Estas reacciones son bastante frecuentes y se denominan *reacciones de adición oxidativa*. En la Ecuación (5.17) se indica una de las primeras reacciones de este tipo que fue caracterizada por L. Vaska en 1960:



$$trans\text{-}[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2] + HCl \longrightarrow [Ir(CO)Cl_2H(PPh_3)_2] \qquad (5.17)$$

Observa que en el reactante, conocido como *compuesto de Vaska*, el número de coordinación del ion iridio(I) es 4, mientras que en el producto, el iridio tiene un estado de oxidación formal de +3 y un número de coordinación de 6.

Lo contrario a la adición oxidativa es la denominada *eliminación reductiva*. La Ecuación (5.18) muestra la eliminación reductiva del carbonilclorodihidrobis(trifenilfosfina)iridio(III) para formar hidrógeno molecular y el complejo de Vaska:



$$[Ir(CO)ClH_2(PPh_3)_2] \longrightarrow [Ir(CO)Cl(PPh_3)_2] + H_2 \qquad (5.18)$$

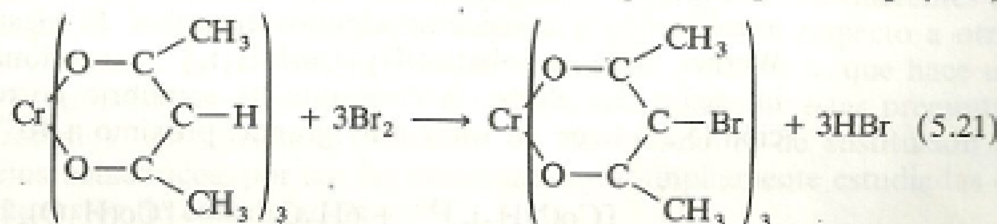
Las *reacciones de ligandos coordinados*, mostradas en la parte inferior derecha de la Figura 5.1, son reacciones de un ligando que tienen lugar sin la ruptura del enlace metal-ligando. La Ecuación (5.19) muestra la reacción de un ligando agua en el ion hexacuo cromo(III) con un ion hidroxilo para producir el correspondiente hidroxocomplejo. Aquí, el enlace $Cr—OH_2$ no se ha roto, pero el agua ha perdido un protón formando el ligando hidroxo. La Ecuación (5.20) muestra la reacción del ion pentaminocarbonatocobalto(III) con un ácido para formar el ion pentaminoacuocobalto(III). Esta reacción tiene lugar sin la ruptura del enlace $Co—OCO_2$. Otro ligando muy común que reacciona mientras está coordinado es el acetilacetonato. La Ecuación (5.21) muestra la sustitución de un átomo de hidrógeno del acetilacetonato por un átomo de bromo.



$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + OH^- \longrightarrow [Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_2O \qquad (5.19)$$



$$[Co(NH_3)_5CO_3]^{+} + 2H_3O^+ \longrightarrow [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + 2H_2O + CO_2 \qquad (5.20)$$



$$Cr\left(\begin{matrix} O-C(CH_3) \\ \quad C-H \\ O-C(CH_3) \end{matrix}\right)_3 + 3Br_2 \longrightarrow Cr\left(\begin{matrix} O-C(CH_3) \\ \quad C-Br \\ O-C(CH_3) \end{matrix}\right)_3 + 3HBr \qquad (5.21)$$

Antes de abandonar esta breve discusión sobre los tipos de reacciones diremos unas palabras sobre cómo puede seguirse el curso de las mismas. Como ya se comentó en el Capítulo 4, complejos diferentes presentan distintos espectros (o distinta absorción) en la zona visible-ultravioleta. La sustitución, disociación, adición o alteración de uno o más ligandos modifica, a menudo, la longitud de onda del máximo de absorción en el espectro uv-visible. Lo mismo puede decirse cuando se producen cambios en el estado de oxidación del metal. Estas variaciones en el espectro uv-visible (que muchas veces van acompañadas de un cambio de color de los compuestos) se pueden utilizar para realizar un seguimiento de la velocidad de las reacciones. Las variaciones en la susceptibilidad molar también se pueden utilizar de un modo similar. Se pueden utilizar, igualmente, otras técnicas físicas no discutidas en el presente texto, como la espectroscopia infrarroja (IR) y la resonancia magnética nuclear (RMN).

COMPUESTOS DE COORDINACION LABILES E INERTES

Para clasificar las velocidades de reacción de los compuestos de coordinación (sobre todo en las reacciones de sustitución), Henry Taube, que recibió el Premio Nobel de química por sus trabajos en compuestos de coordinación, propuso los términos lábil e inerte. Si consideramos una solución acuosa 0,1 *M*, un compuesto de coordinación es *lábil* cuando tiene una vida media de menos de un minuto (la *vida media* es el tiempo requerido para que la concentración de un reactante disminuya a la mitad de su concentración inicial). Por otro lado, un compuesto se considera *inerte* cuando su vida media es superior a un minuto.

Ha de quedar muy claro que los términos lábil e inerte son términos *cinéticos*. Se refieren a la velocidad de la reacción que, a su vez, viene determinada por el valor de la energía de activación. (En este punto deberías revisar los conocimientos adquiridos en cursos anteriores sobre cinética.) Estos términos hacen referencia más a la velocidad de reacción de un compuesto que a su estabilidad. Los términos estable e inestable son *termodinámicos*. Están relacionados con los cambios de energía libre, entalpía y entropía del compuesto. Las reacciones con un elevado valor negativo de energía libre y, en consecuencia, un alto valor de la constante de equilibrio, se producen espontáneamente; los productos de estas reacciones se consideran más estables que los reactantes. La variación de energía libre está relacionada con los cambios de entropía y entalpía (recuerda que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$).

Para ilustrar la diferencia entre labilidad cinética y estabilidad termodinámica vamos a considerar algunos ejemplos. El clásico catión complejo de Werner, hexamincobalto(III) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, reacciona espontáneamente con un ácido. En efecto, la constante de equilibrio correspondiente a la Ecuación (5.22) tiene un valor muy grande, próximo a 10^{30}:



$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6H_3O^+ \longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_4^+ \qquad (5.22)$$

Por tanto, podremos decir que este catión es *inestable* frente al ataque ácido. Por otro lado, conseguir que esta reacción se produzca de un modo significativo, incluso con HCl 6 *M* a temperatura ambiente, puede llevar varios días. De acuerdo con lo anterior, la velocidad de la reacción es tan lenta que el complejo puede ser calificado de *inerte* en estas condiciones. Podemos concluir que este catión complejo es inestable (termodinámicamente) e inerte (desde el punto de vista cinético) frente al ataque ácido.

En contraste con el anterior, el ion tetracianoniquelato(II) $[Ni(CN)_4]^{2-}$, es excepcionalmente *estable* (desde el punto de vista termodinámico). La constante de equilibrio de formación, representada en la Ecuación (5.23), es muy elevada, también próxima a 10^{30}:



$$Ni^{2+} + 4CN^- \longrightarrow [Ni(CN)_4]^{2-} \qquad K = 10^{30} \qquad (5.23)$$

Simultáneamente, este anión complejo es *lábil*; es decir, los ligandos cianuro de la esfera de coordinación se intercambian, rápidamente, con los aniones cianuro libres presentes en la disolución acuosa. La velocidad de cambio puede medirse si se utilizan iones cianuro marcados isotópicamente con ^{14}C en el seno de la disolución acuosa, como se esquematiza en la Ecuación (5.24):



$$[Ni(CN)_4]^{2-} + 4\,^{14}CN^- \longrightarrow [Ni(^{14}CN)_4]^{2-} + 4CN^- \qquad (5.24)$$

El intercambio de los aniones cianuro marcados, por los ligandos cianuro sin marcar, se produce muy rápidamente. De hecho, en unos pocos segundos, la mitad de los ligandos cianuro sin marcar son sustituidos por los ligandos marcados. Por tanto, el ion tetracianoniquelato(II) es estable pero lábil.

En resumen, algunos compuestos de coordinación son cinéticamente inertes mientras que otros son lábiles. Esta labilidad no tiene por qué estar relacionada con la estabilidad termodinámica del complejo. En este momento, siendo ya un estudiante de química veterano y habituado a plantearte preguntas con sentido crítico, deberías preguntarte: ¿Cómo podemos deducir si un complejo es lábil o inerte? Como es fácil suponer esta pregunta es crucial. Se puede considerar, en general, que *los complejos de los iones metálicos de la primera serie de transición, excepto Cr^{3+} y Co^{2+}, son lábiles, mientras que los de la segunda y tercera series de transición son inertes.* Ahora, las preguntas serán ¿cómo podemos explicar esta afirmación? y ¿por qué son diferentes las velocidades de reacción en los compuestos de Cr^{3+} y Co^{2+} respecto a otros átomos y cationes de la primera serie de transición? ¿Qué es lo que hace tan inertes a unos cationes concretos? Para empezar a contestar estas preguntas, comenzaremos con el estudio detallado de las reacciones de sustitución en complejos octaédricos, por ser las reacciones más ampliamente estudiadas en los compuestos de coordinación.

5.3. REACCIONES DE SUSTITUCION DE COMPLEJOS OCTAEDRICOS

Mecanismos de reacción posibles

En la Figura 5.1 se representa la reacción de sustitución total en un complejo homoléptico. Sin embargo, para discutir los mecanismos de reacción será más útil considerar una situación más específica. Tomemos, por ejemplo, un compuesto de coordinación octaédrico en el que el metal está unido a cinco ligandos inertes (L) y uno lábil (X), que es el que va a ser sustituido por otro ligando (Y). La ecuación total de esta reacción es:

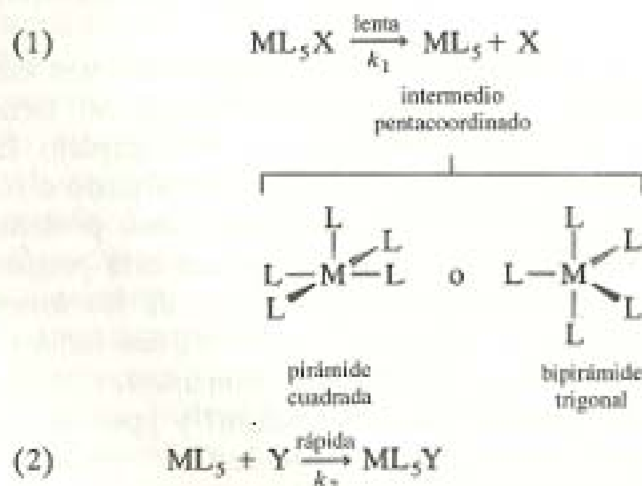


$$ML_5X + Y \longrightarrow ML_5Y + X \qquad (5.25)$$

¿Cómo tiene lugar esta sustitución a nivel molecular? O bien, planteando la pregunta de otro modo, ¿cuál es el *mecanismo de reacción*, es decir, la secuencia de pasos, a nivel molecular, a través de los cuales se produce la reacción? En principio, habría que considerar, al menos, dos posibilidades como las más probables. Una de ellas es el llamado mecanismo *asociativo* (*A*) y la otra es el mecanismo *disociativo* (*D*).

En el mecanismo disociativo, consideramos que el ligando X se disocia del complejo dando lugar a un intermedio pentacoordinado (Este intermedio puede adoptar una geometría de pirámide cuadrada o de bipirámide trigonal.) En un segundo paso se produciría una reacción más rápida en la que el producto intermedio se uniría al ligando entrante dando lugar al producto final de la reacción. Este mecanismo se muestra en la Figura 5.2.

Observa que hemos asumido que el paso determinante de la velocidad, en este caso, es el primer paso, es decir la disociación. (En este punto, deberías revisar tus conocimientos sobre mecanismos de reacción para casos sencillos



Velocidad total = velocidad del paso determinante de la velocidad (1)

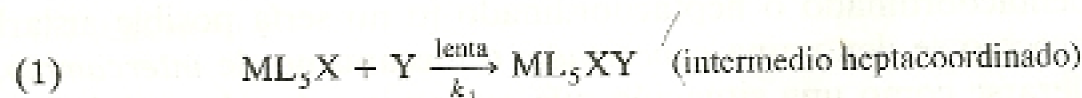
$$= -\frac{\Delta[ML_5X]}{\Delta t} = k_1[ML_5X]$$

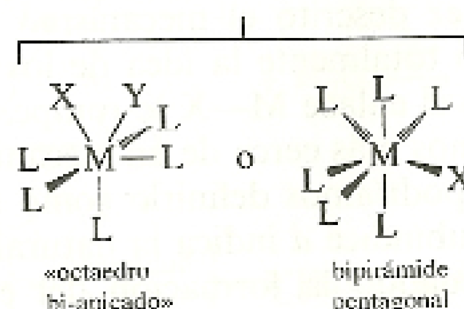
Figura 5.2. Mecanismo disociativo (*D*) para la sustitución de un ligando por otro en un complejo octaédrico, ML_5X (L = ligandos inertes, X = ligando lábil, e Y = ligando entrante). El mecanismo asume que el primer paso (1), la ruptura del enlace M—X para formar el intermedio pentacoordinado ML_5, es el paso determinante de la velocidad. La velocidad de la reacción depende sólo de la concentración del complejo original $[ML_5X]$.

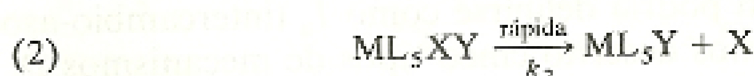
estudiados en cursos anteriores. Recuerda que el paso determinante de la velocidad de un proceso, llamado a veces *cuello de botella*, es la reacción elemental más lenta en el mecanismo total de la reacción. La velocidad de este paso determina la velocidad de la reacción.) Observa que el mecanismo disociativo supone que la velocidad de la reacción de sustitución total depende, exclusivamente, de la concentración del complejo inicial [ML_5X], y es independiente de la concentración del ligando entrante [Y].

El otro proceso lógico mediante el cual se puede producir una reacción de sustitución, es el mecanismo asociativo. En este caso, el paso determinante de la velocidad es la colisión entre el complejo inicial, ML_5X, y el ligando entrante, Y, para producir un intermedio heptacoordinado, ML_5XY. (Este intermedio puede adoptar una estructura de «octaedro bi-apicado», en el que los ligandos X e Y comparten uno de los vértices del octaedro, o bien, adoptar una geometría de bipirámide pentagonal.) El segundo paso, más rápido, consiste en la disociación del ligando X dando lugar al producto de la reacción. Este mecanismo se ilustra en la Figura 5.3. Observa que el mecanismo asociativo supone que la velocidad de la reacción de sustitución depende tanto de la concentración de ML_5X como de Y.

Se puede pensar entonces que, decidir si un mecanismo es asociativo o disociativo es relativamente fácil. Parece que todo lo que necesitamos saber es cuál es la ley que rige la velocidad de la reacción. Si la velocidad depende exclusivamente de [ML_5X] es disociativo, pero si la velocidad depende también de [Y] es asociativo. Resulta evidente que la cinética de las reacciones de los compuestos de coordinación no es tan sencilla. Hay dos cuestiones inmediatas que nos indican lo complicado del tema. En primer lugar, el







Velocidad total = velocidad del paso determinante de la velocidad (1)

$$= -\frac{\Delta[ML_5X]}{\Delta t} = k_1[ML_5X][Y]$$

Figura 5.3. Mecanismo asociativo (*A*) para la sustitución de un ligando por otro en un complejo octaédrico, ML_5X (L = ligandos inertes, X = ligando lábil, e Y = ligando entrante). El mecanismo asume que el primer paso (1), la formación de un enlace M—Y para formar el intermedio heptacoordinado ML_5XY, es el paso determinante de la velocidad. La velocidad de la reacción depende tanto de la concentración del complejo original [ML_5X] como de la concentración del

mecanismo puede ser más complicado que la simplificación de considerar los mecanismos *A* y *D* claramente diferenciados, como hemos indicado anteriormente. En segundo lugar, la dependencia de la velocidad con respecto a la concentración del ligando entrante podría quedar «enmascarada» debido a las condiciones experimentales.

La idea de que el mecanismo sea puramente disociativo o asociativo, aun resultando útil como punto de partida en la discusión de los aspectos cinéticos de los compuestos de coordinación, es una situación demasiado ideal y excesivamente simplista. ¿No es un poco irreal, por ejemplo, suponer que el enlace M—X se rompa totalmente mientras que el intermedio pentacoordinado ML_5 existe un período sustancial de tiempo antes de colisionar con Y para formar el producto final? ¿O sería mucho suponer que el intermedio ML_5XY, en el proceso asociativo, tiene una vida media suficiente antes de la ruptura del enlace M—X para dar lugar a ML_5Y? Después de todo, si el mecanismo real fuera tan simple tendríamos que ser capaces de aislar una gran cantidad de productos intermedios ML_5 y/o ML_5XY y, por tanto, concluir que la reacción ha transcurrido según el mecanismo *A* o *D*. Desafortunadamente, el aislamiento de estos intermedios es muy complicado. En este punto del problema necesitamos considerar otro tipo de proceso que se denomina mecanismo de *intercambio* (*I*).

Supongamos una situación en la que el ligando entrante, Y, se situa fuera de la esfera de coordinación del complejo ML_5X y, mientras el enlace M—X empieza a romperse y X empieza a salir del complejo, el enlace M—Y comienza, simultáneamente, a formarse e Y entra en la esfera de coordinación. En este caso los ligandos entrante (Y) y saliente (X) intercambian, gradualmente, sus posiciones en la esfera de coordinación del metal y no se formaría un intermedio pentacoordinado o heptacoordinado (o no sería posible aislarlo). Este tipo de proceso se denomina *concertado*, o mecanismo de *intercambio*, y puede considerarse como una situación que responde más a la realidad que *D* o *A* puros.

Una vez descrito el mecanismo *I*, es importante observar que no hemos descartado totalmente la idea de los mecanismos disociativo o asociativo. Por ejemplo, si el enlace M—X se rompe, preferentemente, en el intercambio, entonces estaremos más cerca de un mecanismo disociativo que de uno asociativo. En este caso, podríamos definirlo como mecanismo I_d (intercambio-disociativo) en el que el subíndice *d* indica la naturaleza disociativa del intercambio. De modo análogo, cuando la formación del enlace M—X se vea favorecida de algún modo, el mecanismo podría definirse como I_a (intercambio-asociativo).

En resumen, hemos descrito cinco tipos de mecanismos *D*, *A*, *I*, I_d e I_a. En adelante utilizaremos los términos de mecanismo disociativo o asociativo (*D* o *A*) sólo en aquellos casos en los que se hayan aislado los intermedios penta y heptacoordinados. Si no se han aislado estos intermedios hablaremos, con más propiedad, de mecanismos I_d e I_a.

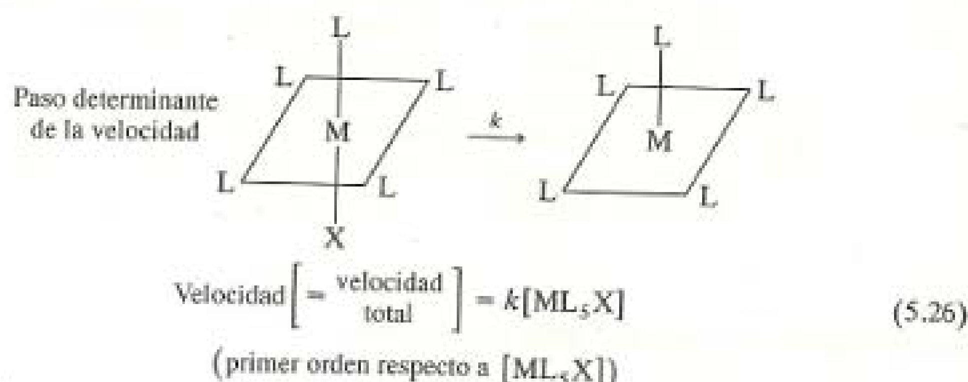
Complicaciones experimentales

En las Figuras 5.2 y 5.3 hemos considerado los procesos que rigen los mecanismos disociativo y asociativo, respectivamente. Al final, como recordarás,

parecía que estos mecanismos podían ser fácilmente identificados estudiando si la velocidad del proceso dependía o no de la concentración del ligando entrante, Y. Sin embargo, como ya comentamos, es necesario estudiar la posibilidad de que esta dependencia esté enmascarada por las condiciones experimentales.

Un ejemplo bastante común de este enmascaramiento son las reacciones llevadas a cabo en disolución acuosa. Si consideramos nuevamente la sustitución total de Y por X en el compuesto ML_5X, como muestra la Figura 5.4, se pueden producir dos reacciones diferentes que determinarán la velocidad de la reacción. Observa que el mecanismo disociativo supone que la velocidad depende sólo de la concentración del complejo inicial $[ML_5X]$. Este hecho queda reflejado en la Ecuación (5.26).

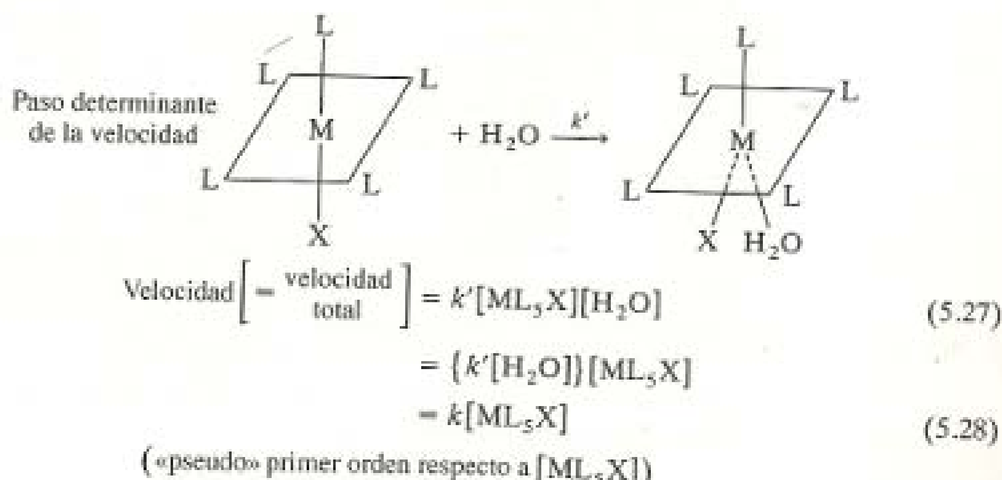
(*a*) Disociativo



$$\text{Velocidad}\left[= \begin{matrix}\text{velocidad}\\ \text{total}\end{matrix}\right] = k[ML_5X] \quad (5.26)$$

(primer orden respecto a $[ML_5X]$)

(*b*) Asociativo



$$\text{Velocidad}\left[= \begin{matrix}\text{velocidad}\\ \text{total}\end{matrix}\right] = k'[ML_5X][H_2O] \quad (5.27)$$

$$= \{k'[H_2O]\}[ML_5X]$$

$$= k[ML_5X] \quad (5.28)$$

(«pseudo» primer orden respecto a $[ML_5X]$)

Figura 5.4. Enmascaramiento de la dependencia de la concentración en solución acuosa. (*a*) Un mecanismo disociativo es de primer orden respecto a la concentración del complejo reactante. (*b*) Un mecanismo asociativo es de primer orden respecto a las concentraciones del complejo reactante y del ligando acuo entrante. Sin embargo, puesto que la concentración de agua en solución acuosa es muy elevada y casi constante $[H_2O]$ se combina con k' para dar una constante de velocidad total, k. La ley de velocidad resultante es de «pseudo» primer orden. La dependencia de la concentración del ligando acuo entrante en el mecanismo asociativo ha quedado enmascarada.

La reacción del complejo inicial con una *molécula de agua*, para el mecanismo asociativo, es el paso determinante de la velocidad de la reacción. Asumir este hecho no es casual porque la concentración de agua en una disolución acuosa diluida es muy grande (aproximadamente 55,6 *M*) y muy superior a la concentración de Y (posiblemente alrededor de 0,1 *M*). Por tanto, la probabilidad de que el complejo inicial colisione con una molécula de agua es mucho mayor que la probabilidad de que colisione con Y. Como se muestra en la Ecuación (5.27), la velocidad de este paso depende tanto de la concentración de ML_5X como de la concentración de H_2O. Pero hemos de tener en cuenta, como ya vimos previamente (pág. 109), que $[H_2O]$ es tan elevada que puede considerarse, en esta situación, prácticamente constante. Por tanto, las dos constantes de la Ecuación (5.27), k' y $[H_2O]$, se pueden englobar en una sola constante, como ilustra la Ecuación (5.28). Observa que, aun cuando el resultado parece ser de primer orden sólo respecto a $[ML_5X]$, sabemos que también lo es respecto a $[H_2O]$. Sin embargo, esta última dependencia ha sido enmascarada u ocultada por la naturaleza de las condiciones experimentales. Por esta razón, la Ecuación (5.28) se denomina, con frecuencia, reacción de «pseudo» primer orden. En los casos discutidos las velocidades, tanto de los mecanismos disociativos como asociativos, son idénticas, a efectos prácticos. En esta situación no se puede decidir cuál es el mecanismo que rige el proceso mediante el análisis de las leyes que rigen la velocidad.

Evidencia de los mecanismos disociativos

A lo largo de la discusión anterior, aún no hemos contestado a la pregunta fundamental ¿Cuáles son los mecanismos preferidos en las reacciones de sustitución de los compuestos de coordinación octaédricos? La respuesta es que son *preferidos los mecanismos disociativos*. En este apartado investigaremos algunas evidencias que apoyan esta conclusión. Citaremos tres tipos de reacciones diferentes: 1) la velocidad de cambio de las moléculas de agua; 2) reacciones de anación, y 3) reacciones de acuación.

Vamos a comenzar con una extraña batería de medidas. Estas implican el cambio entre moléculas de agua ordinarias de las esferas de hidratación de distintos iones metálicos y agua, isotópicamente marcada, en grandes cantidades (H_2O^{17}). (La Sección 11.2 tiene una descripción más detallada acerca de la estructura del agua.) La representación general de estas reacciones queda reflejada en la Ecuación (5.29):



$$M(H_2O)_6^{n+} + H_2O^{17} \xrightarrow{k} M(H_2O)_5(H_2O^{17})^{n+} + H_2O \qquad (5.29)$$

La medida de la velocidad de estas reacciones se realiza mediante métodos muy diversos, algunos muy sofisticados, dependiendo de la velocidad de intercambio. Tales métodos demuestran que estas reacciones son de primer orden respecto a la concentración del catión hidratado original, $M(H_2O)_6^{n+}$, es decir,

su velocidad puede expresarse por la Ecuación (5.30). Como ya hemos indicado anteriormente, el hecho de que estas reacciones sean de primer orden está de acuerdo, aunque no es una prueba definitiva, con un mecanismo disociativo.

$$-\frac{\Delta[M(H_2O)_6^{n+}]}{\Delta t} = k_1[M(H_2O)_6^{n+}] \qquad (5.30)$$

En la Figura 5.5 se indican las velocidades relativas de un gran número de iones metálicos expresadas como el logaritmo de la constante de velocidad de la reacción. Observa que estas constantes de velocidad (y por tanto la propia velocidad de la reacción) varían en un orden de magnitud de 16 unidades, lo que supone un rango asombroso.

Un examen más detallado de estos datos revela que se produce un aumento definido en la velocidad de cambio (reflejado por un aumento en la constante de velocidad) a medida que se desciende en los grupos de la tabla periódica.

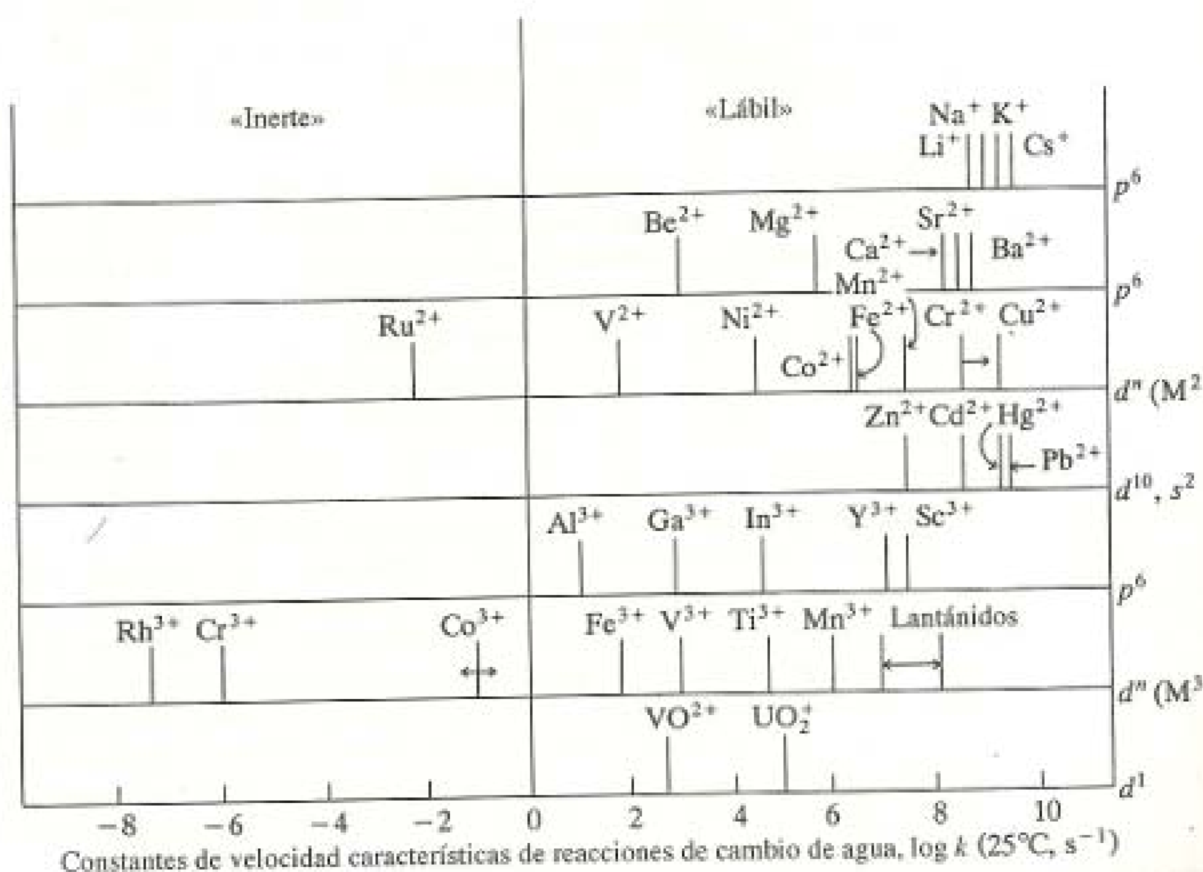


Figura 5.5. Constantes de velocidad de cambio de agua para varios iones.



$$[M(H_2O)_n]^{m+} + H_2O^{17} \xrightarrow{k} [M(H_2O)_5(H_2O^{17})]^{m+} + H_2O$$

Los datos estan tabulados como el logaritmo de la constante de velocidad a 25 °C. A la izquierda se recogen los iones hidratados inertes, es decir, aquellos que cambian las moléculas de agua de la esfera de hidratación con las moléculas de agua de la disolución muy lentamente, mientras que a la derecha están situados los iones hidratados lábiles. [Ref. 7.]

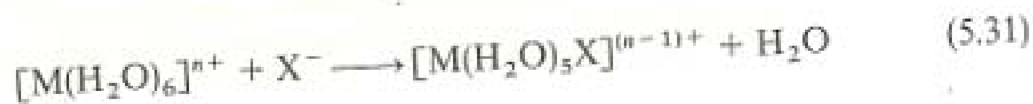
Observa, por ejemplo, los resultados correspondientes al Grupo 1A (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ y Cs^+) o al Grupo 2A (Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+}). La comparación entre estos dos grupos, también muestra que los iones con mayor carga (+2), del Grupo 2A, presentan velocidades más lentas que los iones con menor carga (+1) del Grupo 1A. ¿Podemos explicar estas reacciones de cambio mediante un mecanismo disociativo?

La explicación gira en torno al efecto de la carga y el tamaño de los iones metálicos sobre la fuerza del enlace M^{n+}—OH_2. Es razonable pensar que, cuanto mayor es la carga del metal, mayor es la atracción electrostática entre el metal, cargado positivamente, y el par electrónico de la molécula del ligando agua. Por tanto, la fuerza del enlace M^{n+}—OH_2 debería aumentar al aumentar la carga. Por otro lado, cuanto más voluminoso sea el ion metálico, el centro de su carga positiva quedará más alejado del par electrónico del ligando y, en consecuencia, el enlace resultará más débil. Estos dos factores pueden combinarse en lo que se conoce como *densidad de carga*, que se define como la proporción de la carga respecto al radio iónico en un catión metálico. Por definición, la densidad de carga de un catión metálico aumenta al aumentar la carga y disminuir el radio. De la discusión anterior se deduce que, a medida que aumenta la densidad de carga, aumenta la fuerza del enlace M—OH_2. (La densidad de carga se estudia con más detalle en las Secciones 8.1 y 9.2.)

Ahora volvamos a considerar si los datos para estas reacciones de cambio son consistentes con un mecanismo disociativo. Dentro de un grupo dado, todos los cationes presentan la misma carga y sólo varía el tamaño. Así, en el Grupo 1A, a medida que descendemos los cationes son más voluminosos y la densidad de carga disminuye. Esto significa, según los criterios anteriores, que el enlace M^+—OH_2 se va haciendo mas débil y, por tanto, más fácil de romper. Naturalmente, la ruptura del enlace M^{n+}—OH_2 es el paso determinante de la velocidad según el mecanismo disociativo. Por tanto, cuanto más débil y fácil de romper sea el enlace, la velocidad de cambio de las moléculas de agua debería aumentar, como realmente ocurre.

Si nos fijamos ahora en los iones del Grupo 2A, con carga +2, la densidad de carga será mayor y, por tanto, la fuerza del enlace debe ser mayor. De acuerdo con esto, y aceptando un mecanismo disociativo, la velocidad de cambio debería ser más lenta. La comparación de los datos para los Grupos 1A y 2A pone de manifiesto que esto es lo que ocurre realmente. Vemos que los datos son consistentes (aunque no necesariamente una prueba de ello) con un mecanismo disociativo para estas reacciones. Posponemos la discusión acerca de otros datos de la Figura 5.5, sobre todo las tendencias en los metales de transición, para una sección posterior.

Las reacciones de anación han sido definidas anteriormente como aquellas en las que un anión sustituye a otro ligando en un complejo dado. La Ecuación (5.31) representa la reacción de anación de un catión hexacuo con un ligando aniónico:



$$[M(H_2O)_6]^{n+} + X^- \longrightarrow [M(H_2O)_5X]^{(n-1)+} + H_2O \qquad (5.31)$$

Estas reacciones pueden tener lugar, presumiblemente, mediante un mecanismo disociativo o asociativo, pero la mayor parte de ellas transcurren siguiendo un mecanismo disociativo. Por ejemplo, la Tabla 5.1 muestra las constantes de velocidad para tres reacciones de anación del $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ así como las reacciones con amoníaco y agua como ligandos. Observa que estas constantes y, por tanto, las velocidades de reacción muestran muy poca o ninguna dependencia (menos de un orden de magnitud) respecto a la naturaleza del ligando entrante. Más aún, los valores son muy similares a los de la velocidad de cambio de las moléculas de agua (observa el valor del log k para L = H_2O en la Tabla 5.1; este valor es consistente con el que aparece en la Figura 5.5). Estos valores están de acuerdo con un mecanismo disociativo en el que una molécula de agua se disocia del níquel(II) y, en un paso posterior, es sustituida por L.

Tabla 5.1. Constantes de velocidad para las reacciones de sustitución del $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + L \xrightarrow{k} [Ni(H_2O)_5L]^{n+} + H_2O$$

L	k, s^{-1}	log k
F^-	8×10^3	3,9
SCN^-	6×10^3	3,8
CH_3COO^-	30×10^3	4,3
NH_3	3×10^3	3,5
H_2O	25×10^3	4,4

Datos tomados de R. G. Wilkins, *Acc. Chem. Res.*, 3:408 (1970).

Las reacciones de acuación implican la sustitución de un ligando (distinto del agua) por una molécula de agua. Se han realizado numerosos estudios de este tipo de reacciones con una gran variedad de complejos de cobalto(III). Por ejemplo, la Ecuación (5.32) representa las reacciones de acuación de diferentes cationes pentamino(ligando) cobalto(III):



$$[Co(NH_3)_5L]^{n+} + H_2O \xrightarrow{k} [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{(n+1)+} + L^- \quad (5.32)$$

La Tabla 5.2 recoge algunos datos cinéticos y termodinámicos para estas reacciones. Observa, en primer lugar, que las constantes de velocidad, a pesar de lo discutido previamente sobre las reacciones de anación, varían de un modo bastante significativo con respecto a los distintos ligandos, L^-. Esta variación es consistente con que el paso determinante de la velocidad está

Tabla 5.2. Constantes de velocidad para la acuación de los complejos pentamino(ligando)cobalto(III) y constantes de equilibrio para la anación del pentaminoacuocobalto(III) con varios aniones

	L	k, s^{-1}	K_a, M^{-1}	
Velocidades de reacción más lentas ↑				Enlaces M—L más fuertes ↑
	NCS^-	$5{,}0 \times 10^{-10}$	470	
	F^-	$8{,}6 \times 10^{-8}$	20	
	$H_2PO_4^-$	$2{,}6 \times 10^{-7}$	7,4	
	Cl^-	$1{,}7 \times 10^{-6}$	1,25	
	Br^-	$6{,}3 \times 10^{-6}$	0,37	
	I^-	$8{,}3 \times 10^{-6}$	0,16	
	NO_3^-	$2{,}7 \times 10^{-5}$	0,077	
↓ Velocidades de reacción más rápidas				↓ Enlaces M—L más débiles

Las constantes de velocidad k se refieren a las siguientes reacciones de acuación:



$$[Co(NH_3)_5L]^{2+} + H_2O \xrightarrow{k} [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + L^-$$

Las constantes de equilibrio K_a se refieren a las siguientes reacciones de anación:



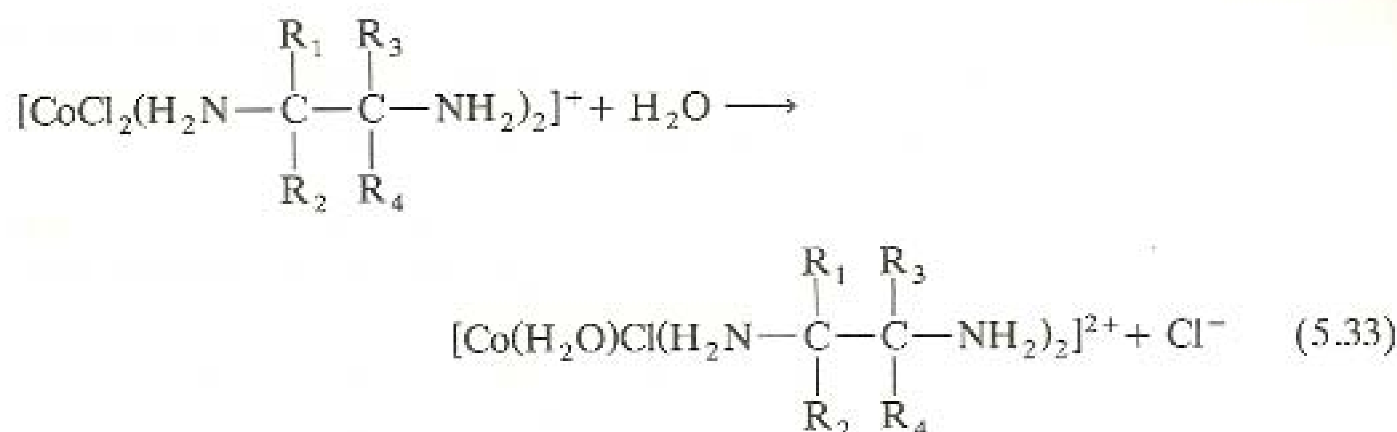
$$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + L^- \underset{}{\overset{K_a}{\rightleftharpoons}} [Co(NH_3)_5L]^{2+} + H_2O$$

Las velocidades de acuación más lentas corresponden a las reacciones de anación con constantes de equilibrio más altas.

Datos tomados de F. Basolo y R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions, A Study of Metal Complexes in Solution*, 2.ª ed., Wiley, Nueva York, 1968, págs. 164-166.

¿Podemos relacionar las constantes de velocidad de las reacciónes de acuación anteriores con la fuerza del enlace M—L? La tercera columna de la Tabla 5.2 muestra los valores de las constantes de equilibrio para las reacciones en las que se sustituye un ligando agua por un anión L^-. Observa que la diferencia más significativa para estas reacciones debería estar en la fuerza del enlace M—L. De hecho, se puede demostrar que el log K_a para estas reacciones es directamente proporcional a la fuerza del enlace M—L. (El Problema 5.30 permite demostrar esta relación.) En la Figura 5.6 se representa la relación entre log K_a y k. Se observa una relación lineal entre estos dos parámetros y, por tanto, una relación entre la constante de velocidad y la fuerza del enlace M—L. Es decir, que a medida que aumente la fuerza del enlace M—L, se hace más difícil eliminar L y la velocidad disminuye. Se sigue poniendo de manifiesto que el mecanismo disociativo es el más probable en las reacciones de sustitución de los complejos octaédricos.

Hay otras reacciones de acuación que aportan nuevas evidencias respecto al mecanismo más favorable en las reacciones de sustitución de complejos octaédricos. Considera la reacción de acuación de distintos complejos de cobalto(III) con aminas bidentadas como ligandos, Ecuación (5.33), teniendo en cuenta los datos consignados en la Tabla 5.3:



$$[CoCl_2(H_2N-CR_1R_2-CR_3R_4-NH_2)_2]^+ + H_2O \longrightarrow [Co(H_2O)Cl(H_2N-CR_1R_2-CR_3R_4-NH_2)_2]^{2+} + Cl^- \qquad (5.33)$$

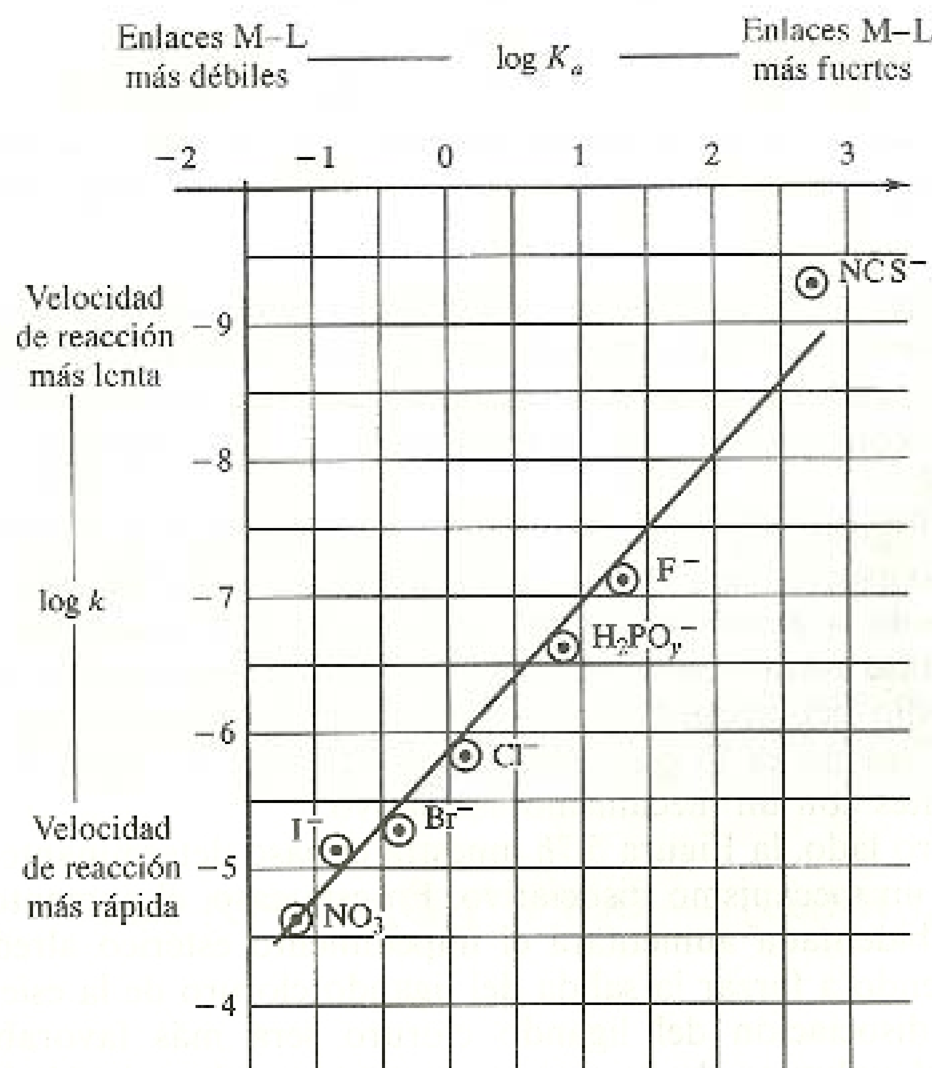


Figura 5.6. Representación gráfica de K_a frente al log k para diferentes cationes complejos del tipo pentamino(ligando)cobalto(III). Las constantes de velocidad se refieren a las siguientes reacciones de acuación:



$$[Co(NH_3)_5L]^{2+} + H_2O \xrightarrow{k} [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + L^-$$

Las constantes de equilibrio, K_a, se refieren a las siguientes reacciones de anación:



$$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + L^- \overset{K_a}{\rightleftharpoons} [Co(NH_3)_5L]^{2+} + H_2O$$

El valor de K_a es una medida de la fuerza del enlace M—L siendo los enlaces más fuertes los que presentan los mayores valores de K_a. El valor de k es una medida de la velocidad de la reacción de acuación. Los valores más pequeños de k corresponden a las velocidades de reacción más

Tabla 5.3. Constantes de velocidad para la acuación de los iones complejos *trans*-bis(etilenodiamina sustituida)-diclorocobalto(III):

$$trans\text{-}[CoCl_2(H_2N{-}CR_1R_2{-}CR_3R_4{-}NH_2)_2]^+ + H_2O \xrightarrow{k} trans\text{-}[(H_2O)ClCo(H_2N{-}CR_1R_2{-}CR_3R_4{-}NH_2)_2]^{2+} + Cl^-$$

	Grupos de la amina bidentada					
	R_1	R_2	R_3	R_4	k, s^{-1}	
Aumento de volumen del ligando amina bidentada ↓	H	H	H	H	$3{,}2 \times 10^{-5}$	Aumento de la velocidad de reacción ↓
	CH_3	H	H	H	$6{,}2 \times 10^{-5}$	
	CH_3	H	CH_3	H	$4{,}2 \times 10^{-4}$	
	CH_3	CH_3	H	H	$2{,}2 \times 10^{-4}$	
	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	$3{,}2 \times 10^{-2}$	

Datos tomados de F. Basolo y R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions, A Study of Metal Complexes in Solution*, 2.ª ed., Wiley, Nueva York, 1968, pág. 162.

Observa que, a medida que aumenta el número de grupos metilo (y, por tanto, el tamaño de la amina bidentada) más rápida es la reacción de acuación. Para ver si esta observación es concordante con el mecanismo disociativo o asociativo considera el paso determinante de la velocidad, como muestra la Figura 5.7.

En la Figura 5.7*a* se indica el paso determinante de la velocidad según el mecanismo asociativo. ¿Qué le ocurrirá a la velocidad de esta reacción cuando el tamaño de la amina bidentada aumente? En términos sencillos, el ligando agua entrante encontrará mayor dificultad para aproximarse al metal y formar el intermedio heptacoordinado y, por tanto, la velocidad de la reacción disminuirá. Esto no es lo que reflejan los datos de la Tabla 5.3, luego no son concordantes con un mecanismo asociativo.

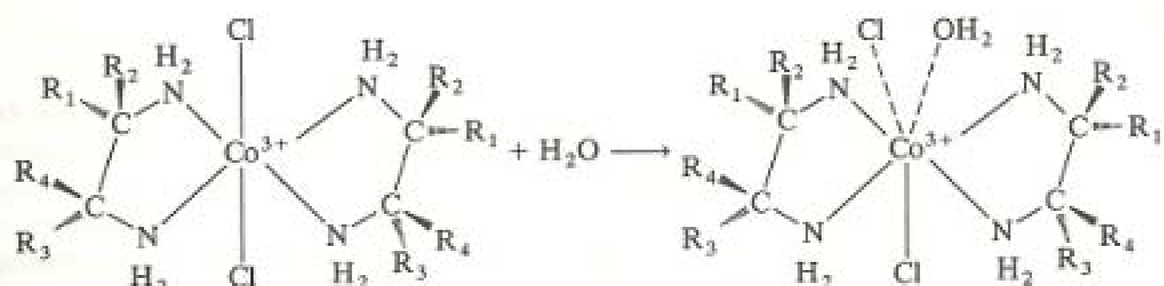
Por otro lado, la Figura 5.7*b* muestra el paso determinante de la velocidad siguiendo un mecanismo disociativo. En este caso, el aumento de tamaño de la amina bidentada aumentará el impedimento estérico alrededor del metal contribuyendo a forzar la salida del ligando cloruro de la esfera de coordinación. La disociación del ligando cloruro será más favorable cuanto más aumente el volumen de la amina y, por tanto, la velocidad de la reacción deberá ser más rápida. Este aumento de velocidad con el aumento de volumen del ligando es lo que se refleja en la Tabla 5.3. Podemos concluir que los datos son concordantes con un mecanismo disociativo.

Finalmente, vamos a considerar el efecto del cambio de la carga total en un complejo. En este sentido se han realizado numerosos estudios sobre complejos de cobalto(III). Observa que para las dos reacciones mostradas en las Ecuaciones (5.34) y (5.35), la mayor velocidad (mayor constante de velocidad) corresponde a la reacción en la que la carga neta es menor:

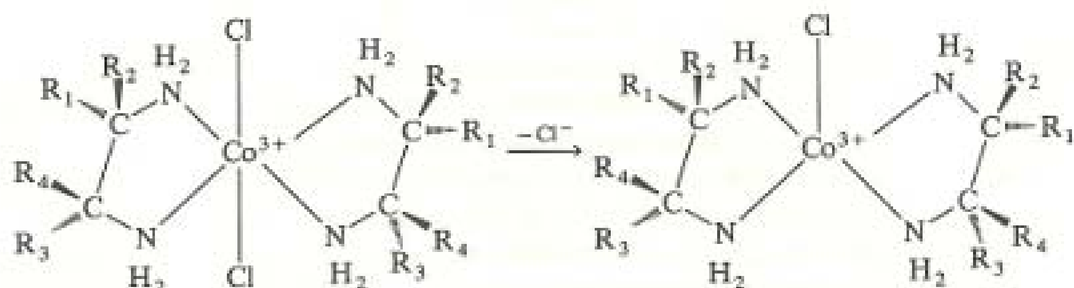


$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O \longrightarrow [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + Cl^- \qquad (5.34)$$

$$k = 6{,}7 \times 10^{-6}\ s^{-1}$$



(a) Paso determinante de la velocidad según un mecanismo asociativo



(b) Paso determinante de la velocidad según un mecanismo disociativo

Figura 5.7. (a) Paso determinante de la velocidad según el mecanismo asociativo. El ligando agua entrante ataca al Co^{3+} para formar el complejo intermedio heptacoordinado según un mecanismo asociativo. A medida que aumenta el volumen de la amina bidentada, el ligando agua encontrará más dificultad para unirse al catión metálico. Por tanto, la velocidad del paso determinante disminuiría al aumentar el tamaño de la amina. (b) Paso determinante de la velocidad según el mecanismo disociativo. El ligando cloruro se disocia para formar el intermedio pentacoordinado según el mecanismo disociativo. A medida que aumenta el volumen de la amina, el ligando cloruro encontrará más impedimento estérico y será alejado de la esfera de coordinación más fácilmente. Por tanto, la velocidad del paso determinante aumentará a medida que aumente el volumen de la amina.



$$trans\text{-}[Co(NH_3)_4Cl_2]^+ + H_2O \longrightarrow [Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]^{2+} + Cl^- \quad (5.35)$$

$$k = 1{,}8 \times 10^{-3}\ s^{-1}$$

¿Estos datos están de acuerdo con un mecanismo disociativo o asociativo? En el proceso disociativo, cuanto mayor es la carga sobre el catión complejo, más difícil será eliminar el anión cloruro y, por tanto, la velocidad de disociación será menor, lo que concuerda con los datos anteriores. En el mecanismo asociativo, cuanto mayor es la carga neta, mayor es la atracción sobre el ligando agua entrante, y el paso determinante de la velocidad será más rápido. Luego este mecanismo no está de acuerdo con los datos señalados.

Para concluir este apartado, hemos visto que a partir de distintos datos de: 1) velocidades de cambio de moléculas de agua; 2) reacciones de anación, y 3) diversas reacciones de acuación, se llega a la conclusión de que el mecanismo más favorecido para las reacciones de sustitución de complejos octaédricos es el mecanismo disociativo.

xplicación de complejos inertes frente a lábiles

Ahora que hemos establecido de un modo claro que, generalmente, es el mecanismo disociativo el que más aplicación tiene en las reacciones de sustitución de los complejos octaédricos, estamos en buenas condiciones para empezar a contestar algunas preguntas que nos hicimos anteriormente acerca de los complejos lábiles e inertes. Como ya se dijo, los términos lábil e inerte son cinéticos y se relacionan con la velocidad de las reacciones de los compuestos de coordinación. Las velocidades, como recordarás de cursos anteriores, dependen de la magnitud de la energía de activación, E_a, del paso determinante de la velocidad.

La Figura 5.8 muestra un perfil típico de una reacción, es decir, un gráfico de energía potencial frente a la *trayectoria de la reacción.* Recuerda que los reactantes deben transformarse en un *complejo activado* o *estado de transición* antes de convertirse en productos. La diferencia de energía entre los reactantes y el complejo activado se denomina *energía de activación* y debe alcanzarse antes de que la reacción tenga lugar. En general, los pasos determinantes de la velocidad en reacciones lentas se caracterizan por presentar valores elevados de la energía de activación, mientras que los de las reacciones rápidas, por el contrario, tienen valores de energía de activación bajos. La ecuación de Arrhenius, $k = Ae^{-E_a/RT}$, nos da la dependencia exacta de la constante de velocidad (y, por tanto, de la propia velocidad) respecto a la energía de activación. (R es la constante de los gases, T la temperatura en grados Kelvin, y A es una constante llamada, generalmente, *frecuencia de colisión.*)

Para una reacción de sustitución en la que el paso determinante de la velocidad es la disociación de un ligando ¿qué factores contribuyen al valor de la energía de activación? Algunos de ellos han sido estudiados anteriormente, pero no en el contexto de la energía de activación. Por ejemplo, ya hemos comentado anteriormente que el tamaño y la carga del catión metálico influyen en la fuerza del enlace M—L. Puesto que este enlace se rompe durante el paso determinante de la velocidad, podemos decir ahora que influye directamente sobre el valor de E_a. Los metales con densidades de carga [o relación carga-radio (Z/r)] elevadas, presentan enlaces M—L más fuertes, con altos valores de energías de activación y, por tanto, las velocidades de las reacciones de sustitución serán lentas. También hemos discutido la influencia del efecto

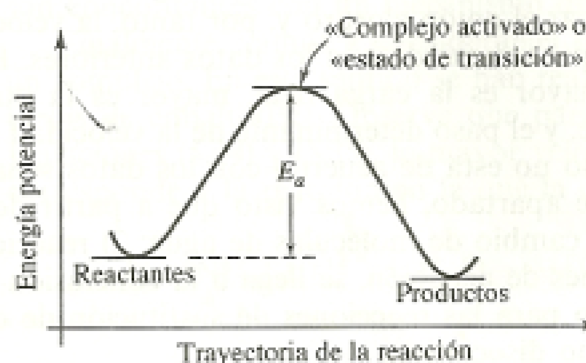


Figura 5.8. Perfil de una reacción: representación de la energía potencial frente a la trayectoria de la reacción. Los reactantes deben alcanzar el valor de la energía de activación para llegar a formar el complejo activado o estado de transición, antes de transformarse en los productos. Cuanto mayor sea la energía de activación, más lenta será la velocidad de la reacción.

del impedimento estérico sobre el metal y la influencia de la carga total sobre el complejo, en cuanto a su efecto sobre la velocidad en las reacciones de sustitución. Los complejos con un escaso impedimento estérico o una elevada carga total, presentarán enlaces M—L fuertes, luego tendrán mayores valores de energías de activación y, en consecuencia, las velocidades de reacción serán más lentas.

Dados estos factores ¿podemos explicar, como ya nos preguntamos anteriormente, por qué los metales de la primera serie de transición (con las excepciones de Co^{3+} y Cr^{3+}) son, generalmente, lábiles, mientras que los de la segunda y tercera serie de transición son inertes? Basándonos en los factores descritos previamente, podemos deducir, en parte, por qué los metales más pesados son más aptos para comportarse como inertes. Puesto que son, significativamente, más voluminosos que los elementos de la primera serie de transición, hay menos impedimento estérico entre los ligandos situados alrededor de ellos y, por tanto, la tendencia a ser eliminados de la esfera de coordinación, para un ligando dado, será menor. Además, estos metales, en general, presentan mayor carga que sus congéneres de la primera serie de transición, permitiendo la formación de enlaces M—L más fuertes que han de ser rotos durante el paso determinante de la velocidad.

Asumiendo una contribución significativa del carácter covalente en la interacción del enlace M—L (para mayor detalle consultar la discusión del Capítulo 4) hay una razón adicional para explicar el carácter inerte de los metales de la segunda y tercera serie de transición. Estos metales utilizan los orbitales 4*d* y 5*d* en sus interacciones sigma con el ligando. Estos orbitales son más voluminosos y se extienden aún más hacia el ligando, permitiendo un mejor solapamiento con los orbitales de éste. En consecuencia, esta contribución adicional del carácter covalente sobre la fuerza del enlace M—L, hace que estos enlaces (donde M = metales de la segunda y tercera serie de transición) sean más fuertes y más difíciles de romper en el paso determinante de la velocidad de las reacciones de disociación.

Ahora que entendemos, un poco mejor, por qué los metales de la segunda y tercera serie de transición son inertes, podemos volver a la discusión anterior acerca de la labilidad relativa de los iones de la primera serie de transición. Recuerda que la mayor parte de éstos son lábiles, excepto Cr^{3+} y Co^{3+} que son inertes. ¿Por qué ocurre esto? La llave de este misterio la encontramos en el cambio de la energía de estabilización del campo cristalino que se produce al pasar del reactante octaédrico al complejo activado pentacoordinado. La Tabla 5.4 muestra las CFSE en campo octaédrico y de pirámide cuadrada. Lo más importante de este argumento es la *variación* de CFSE en cada caso. Un signo positivo indica que se produce una ganancia de CFSE al pasar del reactante octaédrico al intermedio, pirámide cuadrada, mientras que un signo negativo representa una pérdida en la CFSE.

¿Qué consecuencias tiene el hecho de que se produzca una pérdida o una ganancia en la CFSE al pasar del reactante octaédrico al estado de transición piramidal? Es razonable pensar que si hay una ganancia en la energía de estabilización del campo cristalino en el estado de transición, su formación estará favorecida y, el paso determinante de la velocidad será más rápido. Por

Tabla 5.4. Variaciones en las energías de estabilización del campo cristalino. CFSE (en unidades de Δ_o) para complejos en campo octaédrico (oct) y de pirámide cuadrada (pc) y variación de la CFSE para el proceso ML_6 (octaédrico) $\rightarrow$ ML_5 (pirámide cuadrada). Un signo (+) indica una ganancia en la CFSE durante el proceso y un signo (−) indica una pérdida de CFSE

d^n	CFSE ML_6 (oct)	CFSE ML_5 (pc)	Δ CFSE			
d^1	0,40	0,46	+0,06			
d^2	0,80	0,91	+0,11			
d^3	1,20	1,00	−0,20			
	Bajo espín-campo fuerte			**Alto espín-campo débil**		
	CFSE ML_6 (oct)	CFSE ML_5 (pc)	ΔCFSE	CFSE ML_6 (oct)	CFSE ML_5 (pc)	ΔCFSE
d^4	$1,60 - P$	$1,46 - P$	−0,14	0,60	0,91	+0,31
d^5	$2,00 - 2P$	$1,91 - 2P$	−0,09	0	0	0
d^6	$2,40 - 2P$	$2,00 - 2P$	−0,40	0,40	0,46	+0,06
d^7	$1,80 - P$	$1,91 - P$	+0,11	0,80	0,91	+0,11
	CFSE ML_6 (oct)	CFSE ML_5 (pc)	ΔCFSE			
d^8	1,20	1,00	−0,20			
d^9	0,60	0,91	+0,31			
d^{10}	0	0	0			

otro lado, si se produce una disminución de la CFSE en el estado de transición, respecto a los reactantes, habrá una menor estabilidad (mayor energía para el complejo activado) y será más difícil de alcanzar este estado. Por tanto, la reacción será más lenta.

Para ver, más claramente, el efecto de la variación de la energía de estabilización del campo cristalino (ΔCFSE), consideremos la reacción de sustitución general que muestra la Ecuación (5.36):



$$[CrL_5X]^{3+} + Y \longrightarrow [CrL_5Y]^{3+} + X \qquad (5.36)$$

En la Figura 5.9 se muestra el perfil para el paso determinante de la velocidad de esta reacción (la disociación del ligando). La curva superior (línea discontinua) muestra los cambios de energía sin tener en cuenta las CFSE. Consideremos ahora el efecto producido al sustraer las CFSE tanto para el complejo inicial como para el estado de transición. Si el valor de Δ_o para el reactante octaédrico es aproximadamente de 2.090 kJ/mol (valor para $X = L = H_2O$), entonces la CFSE $= 1{,}20\,\Delta_o = 2.510$ kJ/mol. (Consultar el valor de la CFSE en función de Δ_o en la Tabla 5.4 para complejos octaédricos

de un ion d^3, en nuestro caso Cr^{3+}.) Por tanto, el complejo inicial es 2.510 kJ/mol más estable, debido al efecto de su campo cristalino octaédrico. Para el estado de transición $[Cr(H_2O)_5]^{3+}$, el valor de la CFSE = Δ_o = 2.090 kJ/mol, lo que significa que el estado de transición es 2.090 kJ/mol más estable debido al efecto de su campo cristalino de pirámide cuadrada. El cambio de CFSE (ΔCFSE = $-0{,}20\,\Delta_o = -420$ kJ) al pasar del reactante al estado de transición conlleva una pérdida de 420 kJ. La curva inferior (línea continua) representa el perfil de la reacción resultante. Observa que la energía de activación en la curva inferior es 420 kJ/mol mayor que la mostrada en la curva superior. El resultado es que *la pérdida de CFSE se ha añadido directamente a la energía de activación de la reacción.*

¿Podemos utilizar los resultados de la Tabla 5.4 para explicar por qué los complejos de Cr^{3+} y Co^{3+} son inertes? La tabla indica que los complejos de

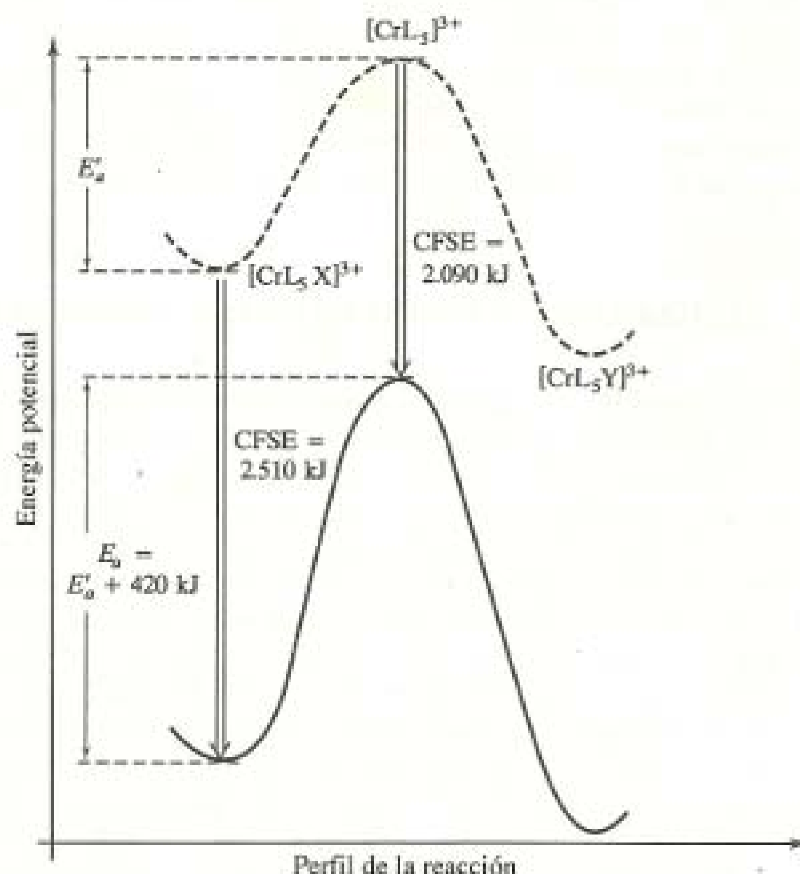


Figura 5.9. Perfil del paso determinante de la velocidad de la reacción de sustitución de $[CrL_5X]^{3+}$ asumiendo un mecanismo disociativo. La curva superior (línea discontinua) muestra la energía de activación, E'_a, sin tener en cuenta el efecto de la energía de estabilización del campo cristalino (CFSE). La curva inferior (línea continua) es el resultado de sustraer las CFSE para el complejo reactante, productos y estado de transición. Si X = L = H_2O, la energía de activación, E_a es 420 kJ/mol mayor en la curva inferior como resultado de la pérdida de CFSE al pasar del reactante octaédrico al estado de transición de pirámide cuadrada.

los iones d^3 y d^6 (de bajo espín-campo fuerte) y d^8 tienen los valores más negativos para ΔCFSE. Entre estos casos, nos encontramos con dos metales con carga +3, que son el Cr^{3+} (d^3) y Co^{3+} (d^6). (Debido a que con carga +3, los complejos de cobalto(III) son, generalmente, de bajo espín (de bajo espín-campo fuerte.) Estos dos casos, por tanto, implican la formación de enlaces M^{3+}—L y una pérdida de CFSE al pasar al estado de transición. De acuerdo con lo anterior, el paso determinante de la velocidad, según un mecanismo disociativo, para los casos en los que estén implicados los complejos de los iones Cr^{3+} y Co^{3+} de bajo espín, tienen mayores energías de activación y son, comparativamente, más lentos. De esta forma hemos razonado el hecho de que los complejos de Cr^{3+} y Co^{3+} se comporten como «inertes».

¿Qué podríamos decir sobre otros cationes metálicos con carga +2 en los que se produce una pérdida de CFSE? En la Figura 5.5 se observa que los iones V^{2+} (d^3) y Ni^{2+} (d^8), aunque no se consideran inertes, tienen unos valores de la constante de velocidad muy bajos para las reacciones de cambio de agua, si se comparan con otros metales lábiles. Observa también que el Cu^{2+} (d^9) y Cr^{2+} (d^4), con carga +2 y una *ganancia* considerable de CFSE al pasar al estado de transición, tienen velocidades más elevadas para las reacciones de cambio de agua. Por tanto, podemos concluir que los datos obtenidos, a partir de estudios sobre reacciones de cambio de agua, para diversos metales son concordantes con los resultados indicados en la Tabla 5.4.

5.4. REACCIONES REDOX O DE TRANSFERENCIA ELECTRONICA

En las reacciones de sustitución, comentadas anteriormente, el estado de oxidación del metal permanece inalterado; no se produce una transferencia de electrones hacia o desde los iones metálicos. Ahora vamos a centrar nuestra atención sobre aquellas reacciones en las que los electrones son, de hecho, transferidos de un metal a otro. Recuerda que si un átomo o ion, normalmente un catión complejado, pierde electrones, su estado de oxidación aumenta y se dice que ha sido oxidado. Si el metal gana electrones, su estado de oxidación disminuye y se dice que ha sido reducido. (Algunos estudiantes recordarán estas definiciones por la regla nemotécnica *PEO* y *GER*, que significa *P*érdida de *E*lectrones *O*xidado y *G*anancia de *E*lectrones *R*educido. Las bases teóricas de las reacciones redox se desarrollan de un modo más completo en el Capítulo 12, donde se habla de la fuerza de las distintas especies oxidantes y reductoras utilizando el concepto del potencial estándar de reducción.)

¿Cuál es la secuencia específica de los pasos, a nivel molecular, de una reacción en la que se produce una transferencia de electrones desde un ion metálico coordinado a otro? Es decir, ¿cuáles son los posibles mecanismos para estas reacciones redox? Inicialmente, parecen existir dos posibilidades descritas por Taube a principios de los años cincuenta. En el mecanismo de esfera externa, las esferas de coordinación de los metales permanecen intactas, mientras que en el mecanismo de esfera interna se alteran de algún modo.

Mecanismo de esfera externa

Para hacer posible que un electrón se mueva desde un ion metálico a otro, es lógico pensar que éstos deberían estar lo más próximos posible el uno del otro. Asumiendo, por el momento, que sus dos esferas de coordinación permanecen intactas, la distancia entre los dos iones metálicos presentará un valor mínimo cuando las dos esferas de coordinación estén en contacto. Cuando se transfiere un electrón entre dos iones metálicos cuyas esferas de coordinación se mantienen intactas y están en contacto por sus capas más externas, se habla del mecanismo de *esfera externa*.

Se cree que muchas racciones transcurren mediante este mecanismo. En la Tabla 5.5 se muestran varios ejemplos con sus correspondientes constantes de velocidad. Los ejemplos de la parte superior de la tabla corresponden a reacciones de *canje*, en las cuales dos iones coordinados con los mismos ligandos e idéntica geometría, pero con diferente estado de oxidación del ion metálico, intercambian un electrón. Uno de los iones se oxida y el otro se

Tabla 5.5. Reacciones de transferencia de electrones por el mecanismo de esfera externa.

Reacciones de canje	k, $M^{-1}\ s^{-1}$
$[Mn(CN)_6]^{3-} + [Mn(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Mn(CN)_6]^{4-} + [Mn(CN)_6]^{3-}$	$\geqslant 10^4$
$[IrCl_6]^{3-} + [IrCl_6]^{2-} \rightarrow [IrCl_6]^{2-} + [IrCl_6]^{3-}$	$\approx 10^3$
$[Ru(NH_3)_6]^{3+} + [Ru(NH_3)_6]^{2+} \rightarrow [Ru(NH_3)_6]^{2+} + [Ru(NH_3)_6]^{3+}$	$\approx 8 \times 10^2$
$[Fe(CN)_6]^{4-} + [Fe(CN_6]^{3-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + [Fe(CN)_6]^{4-}$	$\approx 7 \times 10^2$
$[Ru(H_2O)_6]^{2+} + [Ru(H_2O)_6]^{3+} \rightarrow [Ru(H_2O)_6]^{3+} + [Ru(H_2O)_6]^{2+}$	≈ 44
$[Co(H_2O)_6]^{3+} + [Co(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+} + [Co(H_2O)_6]^{3+}$	≈ 5
$[Co(en)_3]^{3+} + [Co(en)_3]^{2+} \rightarrow [Co(en)_3]^{2+} + [Co(en)_3]^{3+}$	$\approx 1 \times 10^{-4}$
$[Co(C_2O_4)_3]^{3-} + [Co(C_2O_4)_3]^{4-} \rightarrow [Co(C_2O_4)_3]^{4-} + [Co(C_2O_4)_3]^{3-}$	$\approx 1 \times 10^{-4}$
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Cr(H_2O)_6]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{3+}$	$\approx 2 \times 10^{-5}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+} + [Co(NH_3)_6]^{2+} \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + [Co(NH_3)_6]^{3+}$	$\approx 1 \times 10^{-6}$
Reacciones cruzadas	
$[Fe(CN)_6]^{4-} + [IrCl_6]^{2-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + [IrCl_6]^{3-}$	$\approx 4 \times 10^5$
$[Cr(H_2O)_6]^{2+} + [Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+} + [Fe(H_2O)_6]^{2+}$	$\approx 2 \times 10^3$
$[Cr(H_2O)_6]^{2+} + [Ru(H_2O)_6]^{3+} \rightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+} + [Ru(H_2O)_6]^{2+}$	$\approx 2 \times 10^2$
$[Ru(NH_3)_6]^{3+} + [V(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Ru(NH_3)_6]^{2+} + [V(H_2O)_6]^{3+}$	$\approx 8 \times 10^1$
$[Co(NH_3)_6]^{3+} + [Ru(NH_3)_6]^{2+} \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + [Ru(NH_3)_6]^{3+}$	$\approx 1 \times 10^{-2}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+} + [V(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + [V(H_2O)_6]^{3+}$	$\approx 4 \times 10^{-3}$
$[Co(en)_3]^{3+} + [V(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Co(en)_3]^{2+} + [V(H_2O)_6]^{3+}$	$\approx 2 \times 10^{-4}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{3+}$	$\approx 9 \times 10^{-5}$
$[Co(en)_3]^{3+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Co(en)_3]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{3+}$	$\approx 2 \times 10^{-5}$

reduce, pero no tiene lugar una reacción neta, ya que los productos no se pueden diferenciar de los reactantes. Las reacciones de la parte inferior de la tabla, denominadas *reacciones cruzadas*, implican una transferencia (o un «cruzamiento») de un electrón entre diferentes iones metálicos coordinados. En estos ejemplos, como se puede observar, se produce una reacción neta.

Consideremos, como ejemplo, la reacción entre los iones hexacuorutenio (III) y hexacuorutenio(II) mostrada en la Ecuación (5.37) para discutir brevemente las reacciones de canje:



$$[Ru(H_2O^{17})_6]^{3+} + [Ru(H_2O)_6]^{2+} \longrightarrow [Ru(H_2O^{17})_6]^{2+} + [Ru(H_2O)_6]^{3+} \quad (5.37)$$

Las reacciones de este tipo se pueden monitorizar utilizando un isótopo radiactivo como marcador en uno de los complejos. En este caso, las moléculas de agua del complejo reactante de Ru^{3+} contienen el isótopo O^{17} en lugar del O^{16} normal. Se ha determinado que esta reacción es de primer orden respecto a las concentraciones de *ambos* reactantes (de segundo orden considerada globalmente) y tiene un valor de 44 M^{-1} s^{-1} para la constante de velocidad. Por otro lado, la velocidad de cambio de agua en el complejo $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ es considerablemente más baja (con una constante de velocidad entre 10^{-2} y 10^{-3} s^{-1}, de acuerdo con la Figura 5.5). La velocidad de cambio de agua para el $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ debe ser aún mas lenta, a consecuencia de la carga $+3$ del ion metálico central. Dada la relativa lentitud de estas reacciones de cambio, se deduce que esta reacción no puede tener lugar mediante un mecanismo que implique la rotura de los enlaces Ru^{n+}—OH_2. [Observa que si las moléculas de agua se disociaran de sus cationes respectivos, las moléculas de H_2O^{17} se distribuirían al azar entre los productos y no se concentrarían en el complejo producto, ion hexacuorutenio(II).] Luego queda claro que el mecanismo más probable para esta reacción es el de una transferencia de electrones entre las esferas de coordinación de ambos complejos.

¿Cómo es el mecanismo de transferencia de electrones de la esfera externa? El primer paso, representado en la Ecuación (5.38), consiste en la colisión de los dos iones coordinados reactantes para formar un *complejo de esfera externa*, o también llamado, a veces, *par iónico*. A continuación, tiene lugar la transferencia electrónica, instantáneamente, dentro de este par iónico, como se muestra en la Ecuación (5.39). Por último, como se indica en la Ecuación (5.40), los dos productos iónicos se separan.

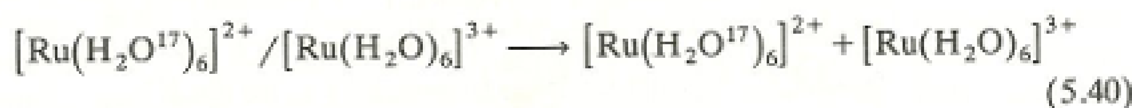


$$[Ru(H_2O^{17})_6]^{3+} + [Ru(H_2O)_6]^{2+} \rightleftharpoons [Ru(H_2O^{17})_6]^{3+}/[Ru(H_2O)_6]^{2+} \quad (5.38)$$



$$[Ru(H_2O^{17})_6]^{3+}/[Ru(H_2O)_6]^{2+} \longrightarrow [Ru(H_2O^{17})_6]^{2+}/[Ru(H_2O)_6]^{3+} \quad (5.39)$$

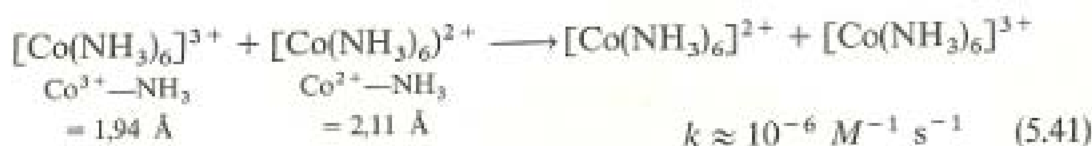
e^-



$$[Ru(H_2O^{17})_6]^{2+}/[Ru(H_2O)_6]^{3+} \longrightarrow [Ru(H_2O^{17})_6]^{2+} + [Ru(H_2O)_6]^{3+} \quad (5.40)$$

Hay que tener en cuenta una observación adicional, en lo que respecta a este mecanismo. La transferencia electrónica en el complejo de esfera externa es extraordinariamente rápida, hasta el punto de que puede considerarse instantánea (los electrones, muy ligeros, se mueven con mucha más rapidez que los iones complejos, más pesados y, por tanto, de movimiento más torpe y engorroso). Pero hay un problema. Si las distancias M—L (Ru^{n+}—OH_2 en nuestro caso) son muy diferentes en los dos complejos, habrá una gran barrera de energía, es decir, la energía de activación necesaria para que la transferencia electrónica tenga lugar será muy elevada. En consecuencia, es razonable suponer que cuanto mayor sea la diferencia entre las distancias M—L de los reactantes, más lenta será la reacción. La mejor imagen que podemos hacernos de este proceso consiste en pensar que las dos distancias M—L tienden a un valor intermedio en el cual se produce la transferencia de electrones. La energía adicional necesaria para ajustar las distancias M—L a este valor intermedio contribuye directamente al valor de la energía de activación. En el caso que nos ocupa, las longitudes de los enlaces Ru^{2+}—OH_2 y Ru^{3+}—OH_2 son, respectivamente, 2,03 y 2,12 Å, es decir, que son bastante próximas y, por ello, la reacción de canje tiene lugar muy rápidamente, como hemos observado.

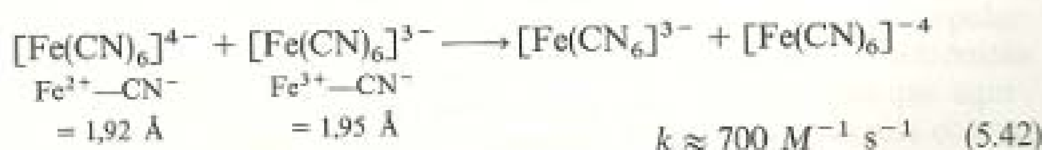
¿Qué ocurriría si las dos longitudes de enlace fuesen bastante diferentes? Como ejemplo de esta situación podemos fijarnos en las reacciones de canje de los iones Co^{3+} y Co^{2+}. (Observa que estas reacciones están situadas en la zona inferior de los dos apartados de la Tabla 5.5.) Concretamente, la reacción de canje de los iones complejos hexamino, como muestra la Ecuación (5.41), es un caso en el que las longitudes de enlace M—L son bastante diferentes y ello hace que la reacción sea muy lenta:



$$\underset{\substack{Co^{3+}—NH_3\\ = 1{,}94\ \text{Å}}}{[Co(NH_3)_6]^{3+}} + \underset{\substack{Co^{2+}—NH_3\\ = 2{,}11\ \text{Å}}}{[Co(NH_3)_6]^{2+}} \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + [Co(NH_3)_6]^{3+} \qquad k \approx 10^{-6}\ M^{-1}\ s^{-1} \quad (5.41)$$

Un breve comentario sobre por qué las distancias Co^{n+}—NH_3 son tan distintas. El Co^{3+} octaédrico (de bajo espín) tiene una configuración electrónica t_{2g}^6 con todos los electrones del metal enfrentados directamente a los ligandos. El Co^{2+} octaédrico presenta una configuración electrónica $t_{2g}^6 e_g^1$ (si es de bajo espín) o $t_{2g}^5 e_g^2$ (si es de alto espín). En cualquier caso, no sólo la carga que actúa sobre los ligandos es inferior en el caso del Co^{2+}, sino que el número de electrones que apuntan directamente a los ligandos es mayor. Por tanto, las distancias M—L son considerablemente mayores en los complejos de Co(II).

Un ejemplo de reacción de canje rapidísima, en la que la diferencia de las distancias M—L es particularmente pequeña, es la de los iones complejos hexacianoferrato, que se indica en la Ecuación (5.42):



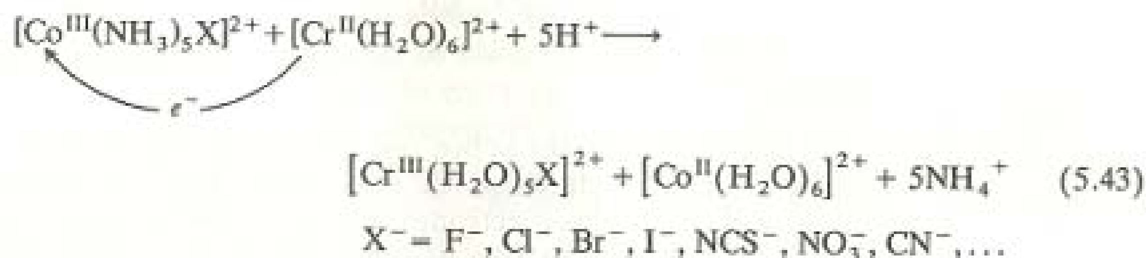
$$\underset{\substack{Fe^{2+}—CN^-\\ = 1{,}92\ \text{Å}}}{[Fe(CN)_6]^{4-}} + \underset{\substack{Fe^{3+}—CN^-\\ = 1{,}95\ \text{Å}}}{[Fe(CN)_6]^{3-}} \longrightarrow [Fe(CN_6]^{3-} + [Fe(CN)_6]^{-4} \qquad k \approx 700\ M^{-1}\ s^{-1} \quad (5.42)$$

Observa que en estos dos cationes [Fe^{2+} (de bajo espín): t_{2g}^6; Fe^{3+} (de bajo espín): t_{2g}^5] se transfiere un electrón entre los dos grupos de orbitales t_{2g} (que apuntan a los ligandos) y, por tanto, las distancias M—L no varían de forma apreciable.

Mecanismo de esfera interna

Como acabamos de discutir, en el mecanismo de la esfera externa, las esferas de coordinación de ambos reactantes permanecen intactas durante la reacción de transferencia electrónica. En las reacciones de esfera interna, que vamos a considerar a continuación, no ocurre lo mismo. Las reacciones de transferencia de electrones según el mecanismo de *esfera interna*, implican la formación de un complejo en el que los dos iones metálicos se unen a través de un ligando puente que ayuda a transferir el electrón. A menudo, aunque no siempre, el propio ligando puente se transfiere de un centro metálico al otro. Esta transferencia del ligando es un signo (aunque no sea una prueba definitiva) de que está teniendo lugar el mecanismo de esfera interna. Naturalmente, este mecanismo no puede desarrollarse si no hay un ligando que pueda actuar como puente. Siempre que haya un ligando puente son posibles tanto el mecanismo de esfera externa como el de esfera interna, aunque el ligando no sea transferido.

El primer conjunto de reacciones estudiadas, que implicaban una transferencia de electrones mediante el mecanismo de esfera interna, fueron puestas de manifiesto por Taube y su grupo en 1953. La reacción total se indica en la Ecuación (5.43):



$$[Co^{III}(NH_3)_5X]^{2+} + [Cr^{II}(H_2O)_6]^{2+} + 5H^+ \longrightarrow [Cr^{III}(H_2O)_5X]^{2+} + [Co^{II}(H_2O)_6]^{2+} + 5NH_4^+ \quad (5.43)$$

$$X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NCS^-, NO_3^-, CN^-, \ldots$$

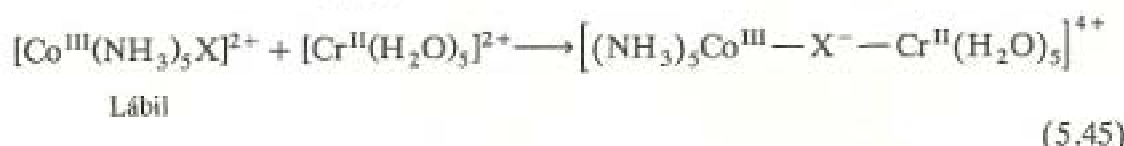
Observa que el Co^{3+} se reduce a Co^{2+}, mientras que el Cr^{2+} se oxida a Cr^{3+}. El ligando puente (X^-), se transfiere desde la esfera de coordinación del cobalto a la del cromo. Al igual que hicimos en el caso de la esfera externa, comenzaremos mostrando la secuencia de los pasos del mecanismo que rige esta reacción. En primer lugar, podemos observar que, de los dos complejos reactantes uno, el complejo de cobalto(III), es inerte, mientras que el otro es lábil. Esto nos permite proponer que el primer paso [que se indica en la Ecuación (5.44)] consiste en la disociación de una molécula de agua del complejo lábil. El segundo paso [Ecuación (5.45)] es la formación del complejo puente entre ambos iones metálicos. El tercer paso, que es el paso determinante de la velocidad [Ecuación (5.46)], es la transferencia electrónica a lo

largo del puente con la participación del ligando X^-. En cuarto lugar, como se muestra en la Ecuación (5.47), el Co^{2+}, que ahora es el metal lábil, se disocia del ligando puente y se forman nuevamente dos complejos separados. Finalmente [Ecuación (5.48)], los ligandos amino del complejo de Co^{2+} se protonan y son sustituidos por moléculas de agua.



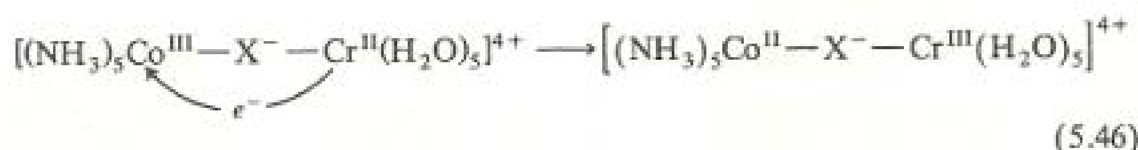
$$[Cr^{II}(H_2O)_6]^{2+} \longrightarrow [Cr^{II}(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \qquad (5.44)$$

Lábil

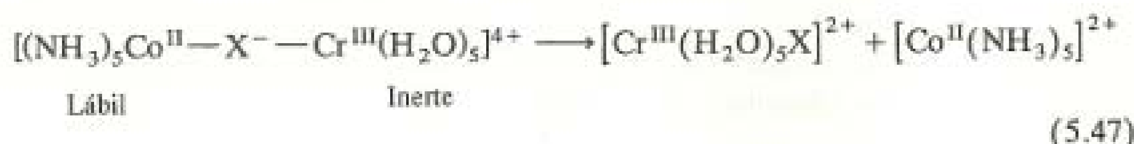


$$[Co^{III}(NH_3)_5X]^{2+} + [Cr^{II}(H_2O)_5]^{2+} \longrightarrow \left[(NH_3)_5Co^{III}—X^-—Cr^{II}(H_2O)_5\right]^{4+} \qquad (5.45)$$

Lábil

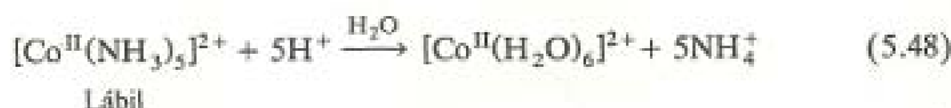


$$[(NH_3)_5Co^{III}—X^-—Cr^{II}(H_2O)_5]^{4+} \longrightarrow \left[(NH_3)_5Co^{II}—X^-—Cr^{III}(H_2O)_5\right]^{4+} \qquad (5.46)$$



$$[(NH_3)_5Co^{II}—X^-—Cr^{III}(H_2O)_5]^{4+} \longrightarrow \left[Cr^{III}(H_2O)_5X\right]^{2+} + \left[Co^{II}(NH_3)_5\right]^{2+} \qquad (5.47)$$

Lábil Inerte



$$[Co^{II}(NH_3)_5]^{2+} + 5H^+ \xrightarrow{H_2O} [Co^{II}(H_2O)_6]^{2+} + 5NH_4^+ \qquad (5.48)$$

Lábil

Sobre este esquema básico hay muchas variaciones posibles que, tomadas en conjunto, proporcionan un argumento suficiente para el mecanismo de esfera interna o del *ligando puente*. Por ejemplo, si X^- es el ion cloruro y se marca isotópicamente con Cl^{36}, se puede observar que siempre se transfiere a la esfera de coordinación del cromo. Si la reacción se realiza en una disolución que contiene iones cloruro marcados, éstos no se detectan en ninguno de los productos de la reacción. Si X^- es *S*-tiocianato, SCN^-, el producto contiene, mayoritariamente, *N*-tiocianato, NCS^-, como es previsible si el ligando SCN^- actúa como ligando puente. (El Problema 5.50 ofrece una buena oportunidad para trabajar sobre este mecanismo.) La Tabla 5.6 muestra la variación de las velocidades de las reacciones anteriores siendo X^- un ion haluro. ¿Podemos deducir alguna conclusión sobre la capacidad relativa de estos ligandos para facilitar el paso determinante de la velocidad de la transferencia de electrones? Parece que al aumentar el tamaño del ion haluro la velocidad es más rápida. ¿Por qué ocurre esto? La razón parece estar en la polarizabilidad del anión haluro. (La *polarizabilidad* es la facilidad con que se puede deformar la nube electrónica de un átomo, ion o molécula, apareciendo un momento dipolar. En general, las especies más voluminosas y difusas, cuyas nubes electrónicas están poco retenidas por sus cargas nucleares, son más polarizables que aquellas especies que son pequeñas y compactas. Esta propiedad se discute con un

Tabla 5.6. Constantes de velocidad comparativas para las reacciones de transferencia de electrones según el mecanismo de esfera interna $[Co(NH_3)_5X]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+}$

X^-	k, M^{-1} s^{-1}
F^-	$2{,}5 \times 10^5$
Cl^-	$6{,}0 \times 10^5$
Br^-	$1{,}4 \times 10^6$
I^-	$3{,}0 \times 10^6$

Datos tomados de F. Basolo y R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions, A Study of Metal Complexes in Solution*, 2.ª ed., Wiley, Nueva York, 1968, página 481.

poco más de detalle en el Capítulo 9, págs. 225-226.) Una vez formado el intermedio puente, Figura 5.10, el haluro puede ser polarizado por el catión Co^{3+} que tiene mayor carga. Entonces, el dipolo inducido en el ion haluro, atrae un electrón desde el Cr^{2+} y facilita la transferencia electrónica. Se puede deducir que, cuanto más voluminoso sea el haluro y, por tanto, más polarizable, mayor será el momento dipolar inducido y más fácilmente se realizará la transferencia electrónica.

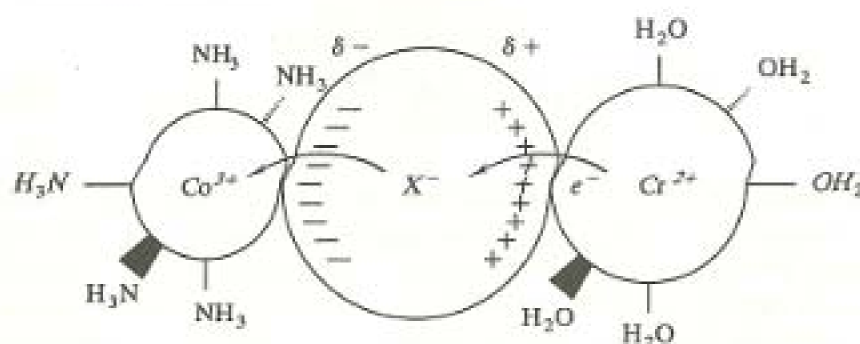


Figura 5.10. Descripción del paso de la transferencia electrónica en el complejo de esfera interna $[(NH_3)_5Co^{III}—X—Cr^{II}(H_2O)_5]$. El Co^{3+}, con mayor carga, polariza al ligando puente X^-. El dipolo inducido resultante sobre X^- facilita la transferencia del electrón desde el Cr^{2+} al Co^{3+}.

5.5. REACCIONES DE SUSTITUCION EN COMPLEJOS PLANO CUADRADOS: CINETICA DEL EFECTO TRANS

En la Ecuación (5.49) se representa una reacción de sustitución general en complejos plano cuadrados.



Mientras que en la Sección 5.3 hemos visto el aplastante volumen de hechos que evidencian que la mayor parte de las reacciones de sustitución en complejos octaédricos tienen lugar mediante un mecanismo disociativo, la mayor parte de los trabajos realizados con complejos plano cuadrados recogen la tendencia que tienen estos compuestos a seguir un mecanismo asociativo. Esta diferencia no es particularmente sorprendente. Después de todo, los complejos plano cuadrados tienen dos posiciones (por encima y por debajo del plano de la molécula) en las que se puede producir, rápidamente, el ataque de un ligando entrante sobre el metal para formar un intermedio pentacoordinado.

Como ya hemos visto, los complejos plano cuadrados se forman, normalmente, con metales cuya configuración es d^8, como Pt(II), Pd(II), Ni(II) y Au(III). Los complejos de platino (II) son especialmente inertes y por ello han sido ampliamente estudiados ya que, al ser sus reacciones bastante lentas, permiten que sean seguidas tanto por métodos tradicionales como por otros más directos.

Una característica particular de estas reacciones de sustitución es la *cinética del efecto trans*, definida como la relación entre la velocidad de sustitución de los complejos plano cuadrados y la naturaleza de las especies en posición trans que son desplazadas por otros ligandos. Para comprender mejor este efecto, considera las reacciones generales indicadas en la Figura 5.11. Los ligandos A y B, no lábiles, pueden clasificarse en función de su capacidad para desplazar los ligandos en posición trans respecto a ellos. Por ejemplo, si el ligando A, no lábil, es un «orientador trans» mejor que B, se produce la reacción I. Por el contrario, si B es mejor orientador trans que A, entonces el ligando en posición trans respecto a B es desplazado y tiene lugar la reacción II.

Después de realizar numerosas experiencias comparativas, se puede construir una *serie de orientadores trans*, como la que se indica a continuación:



$$CN^- \geqslant CO > NO_2^- > I^-, SCN^- > Br^- > Cl^- > py \geqslant NH_3 > H_2O$$

Esta serie, aunque obtenida experimentalmente, puede ser muy útil para la preparación de isómeros de complejos plano cuadrados, de alta pureza. Para demostrar este hecho, vamos a comenzar con el ion tetracloroplatinato(II), $PtCl_4^{2-}$, y vamos a examinar algunas reacciones típicas de sustitución. En

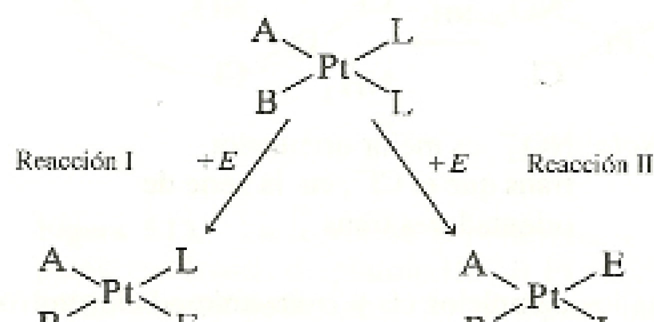


Figura 5.11. Cinética del efecto trans. Un ligando entrante (E) puede desplazar a cualquiera de los dos ligandos salientes (L) dependiendo de la capacidad orientadora trans de los ligandos no lábiles (A y B). Si A es mejor orientador trans

primer lugar, han de tenerse en cuenta dos hechos empíricos. 1) Es más fácil, en general, sustituir el ligando cloruro unido al platino(II) que otros ligandos. Es decir, que los ligandos cloruro son desplazados por la mayor parte de otros ligandos, y el único modo de realizar la reacción inversa es saturar el sistema con un exceso de Cl^- (un ejemplo del principio de Le Chatelier) como se indica en la Ecuación (5.50), en la que el equilibrio está muy desplazado a la derecha:



$$[PtCl_4]^{2-} + L \rightleftharpoons [PtCl_3L]^- + Cl^- \qquad (5.50)$$

2) En una reacción de sustitución en la que hay más de una posibilidad, como es la sustitución del cloruro, se utiliza la serie orientadora trans para predecir la reacción que tendrá lugar.

Por ejemplo, ¿cómo podríamos preparar los complejos *cis* y *trans*-aminodicloronitroplatino(II)? El procedimiento está indicado en la Figura 5.12. Si partimos del tetracloroplatinato(II) y lo hacemos reaccionar, en primer lugar, con amoníaco y, posteriormente, con el nitrito, se consigue la obtención del isómero cis con una gran pureza. Observa que cuando el aminotricloroplatinato(II) se trata con nitrito se sustituye, preferentemente, un cloruro en trans respecto a otro cloruro en lugar del cloruro en trans respecto al grupo amino. Este hecho se justifica porque el cloruro es un orientador trans más fuerte, en la serie orientadora trans, que el amoníaco. Por otro lado, cuando el tricloronitroplatinato(II) se trata con amoníaco, el cloruro en posición trans respecto al ligando nitro, es el que se sustituye preferentemente. En este caso, el ion nitrito tiene mayor efecto trans, como se aprecia en la serie orientadora trans.

¿Cómo podemos razonar la cinética del efecto trans? Una explicación todavía popular, aunque cierta sólo parcialmente, fue descrita por A. Grinberg en los años treinta. Según esta teoría, la capacidad orientadora trans de un ligando está relacionada con su polarizabilidad. Como observamos en la sección anterior sobre el mecanismo de esfera interna para reacciones de

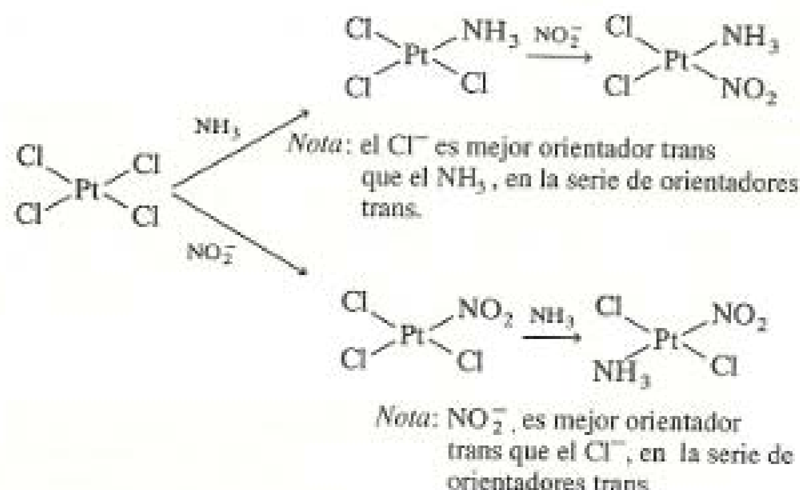


Figura 5.12. Se pueden preparar los complejos *cis* y *trans*-aminodicloronitroplatino(II) con una alta pureza, variando el orden de adición de los ligandos amoníaco y nitrito al tetracloroplatinato (II). Para mayor claridad se han omitido las cargas sobre los complejos.

transferencia electrónica, la polarizabilidad puede entenderse como la facilidad con la que puede inducirse un dipolo sobre una especie determinada. La Figura 5.13 ilustra la teoría de la polarización. El primer paso consiste en la inducción de un dipolo instantáneo sobre el ligando orientador trans por el catión platino. El enlace Pt^{2+}—Cl^- se debilita, en cierta medida, por la repulsión entre el ligando, cargado negativamente, y la zona de carga parcialmente negativa del dipolo inducido generado. Por tanto, el cloruro en trans respecto a A, es el que se sustituye preferentemente. Esta teoría se ve reforzada si observamos la serie orientadora trans. Los ligandos más polarizables, como SCN^- y I^-, y los ligandos que tienen nubes electrónicas π (por ejemplo, CO y CN^-), tienen un mayor efecto orientador trans, mientras que los menos

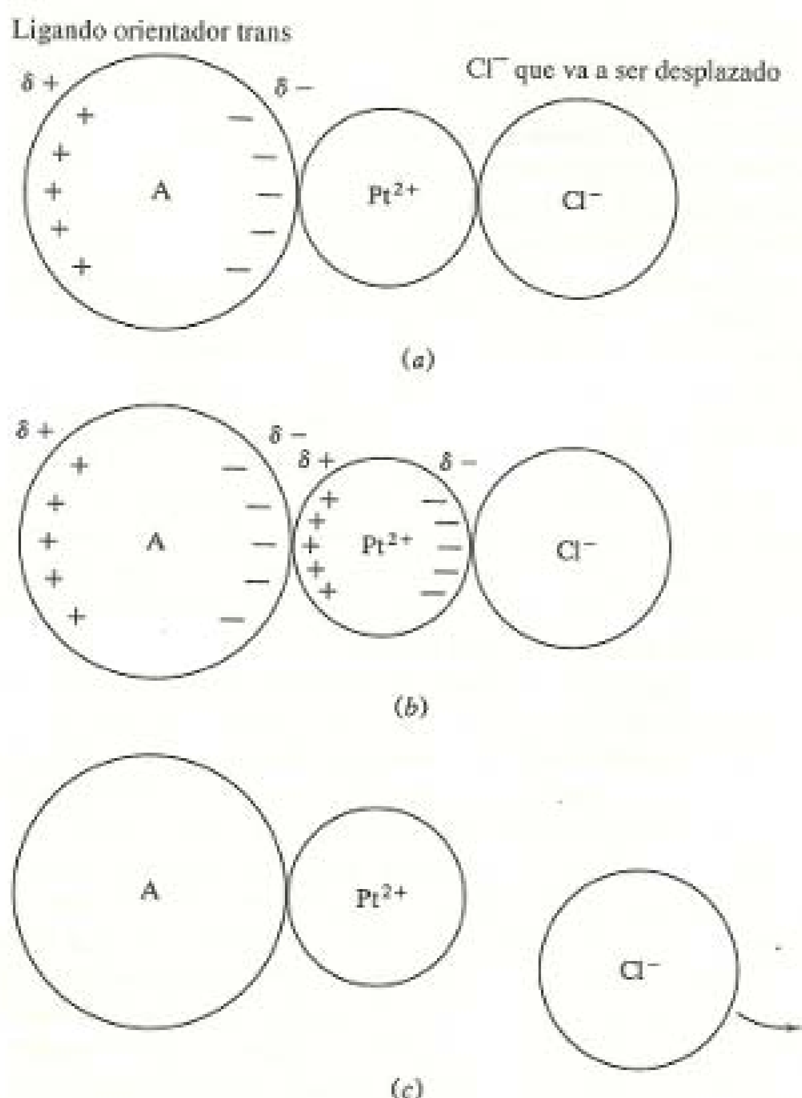


Figura 5.13. La teoría de la polarización para explicar la cinética del efecto trans en complejos plano cuadrados de platino(II). (*a*) El catión platino(II) induce un dipolo en el ligando A, orientador trans y polarizable. (*b*) El dipolo inducido sobre el ligando A induce un dipolo sobre el catión polarizable Pt^{2+}. (*c*) El anión cloruro en trans respecto a A se elimina más fácilmente debido a las fuerzas repulsivas entre la carga negativa y el dipolo inducido del catión platino(II).

polarizables como amoníaco y agua, presentan menor efecto orientador trans dentro de la serie. Otra razón que apoya esta teoría procede de la observación de que los complejos de platino muestran un efecto trans más pronunciado que los de paladio(II) y níquel(II), que son cationes menos polarizables.

ESUMEN

Este capítulo comienza con una breve revisión sobre cinco tipos de reacciones de los compuestos de coordinación: 1) sustitución; 2) disociación; 3) adición; 4) procesos redox o de transferencia de electrones, y 5) reacciones de ligandos coordinados. La tendencia de un compuesto de coordinación a realizar reacciones de sustitución se puede deducir del estudio de los valores de las constantes de equilibrio parciales y de la constante de equilibrio total. Las reacciones de acuación y anación son ejemplos especiales de las reacciones de sustitución. Las reacciones de adición y disociación implican la adición o eliminación de ligandos de la esfera de coordinación, mientras que las reacciones de reducción y oxidación, consisten en la adición o pérdida de electrones del metal. Las reacciones de adición oxidativa y eliminación reductiva, son una combinación de las descritas anteriormente y, lógicamente, opuestas entre sí. Las reacciones de los ligandos coordinados tienen lugar sin que se produzca la ruptura o la formación de enlaces metal-ligando.

Los términos *lábil* e *inerte* son cinéticos y clasifican a los compuestos de coordinación en función de que reaccionen rápidamente o de un modo lento. Estos términos cinéticos no deben confundirse con los términos termodinámicos de *estable* e *inestable*. Los compuestos pueden ser termodinámicamente inestables y cinéticamente inertes, o al contrario, estables pero lábiles. Los complejos de los metales de la primera serie de transición, con la excepción del Cr^{3+} y Co^{3+}, son, en general, lábiles, mientras que los de la segunda y tercera serie de transición son inertes.

Para el estudio de los mecanismos de las reacciones de sustitución en complejos octaédricos son posibles dos puntos de partida. El paso determinante de la velocidad del mecanismo disociativo (*D*) implica la ruptura de un enlace M—L para formar un intermedio pentacoordinado que, rápidamente, adiciona un nuevo ligando. En el mecanismo asociativo (*A*), el paso determinante de la velocidad es la colisión del nuevo ligando con el reactante octaédrico produciendo un intermedio heptacoordinado del que uno de los ligandos originales se elimina rápidamente. El mecanismo *D*, que supone que la velocidad de la reacción ha de ser de primer orden respecto al compuesto de coordinación inicial, debería ser fácilmente diferenciado del mecanismo *A* en el que la reacción ha de ser de primer orden respecto a *ambos* reactantes.

Sin embargo, hay dos complicaciones experimentales que dificultan la diferenciación entre los dos mecanismos. En primer lugar, los mecanismos *A* y *D*, son situaciones ideales y excesivamente simplificadas. Las reacciones, de un modo más real, tienen lugar mediante un mecanismo de intercambio (*I*) en el cual la ruptura y la formación del enlace se producen de un modo casi simultáneo. Si está más favorecida la ruptura (aunque sea ligeramente), el

mecanismo se denomina I_d (intercambio disociativo) mientras que si está favorecida la formación, se denomina I_a (intercambio asociativo). Estos dos términos están particularmente indicados en los casos en los que no se pueden aislar los intermedios penta o heptacoordinados. La segunda complicación experimental implica el enmascaramiento de la dependencia de la velocidad respecto a la concentración del ligando entrante. Este efecto es muy común en las reacciones que tienen lugar en disolución acuosa.

A pesar de estas complicaciones, hay suficientes evidencias (obtenidas a partir de los análisis de las reacciones de cambio de agua, anación y acuación) para afirmar que el mecanismo más favorable es el disociativo. En primer lugar, las velocidades de las reacciones de cambio de agua son concordantes con un mecanismo disociativo en el que el paso determinante de la velocidad es la ruptura del enlace $M—OH_2$. Este paso depende, entre otros factores, de la densidad de carga del ion metálico. Cuanto mayor sea la densidad de carga, más fuerte es el enlace $M—OH_2$ y el paso determinante de la velocidad es más lento. Las velocidades de las reacciones de anación de los complejos hidratados están de acuerdo con que el paso determinante de la velocidad y el proceso inicial, es la ruptura del enlace $M—OH_2$. Finalmente, las velocidades de las reacciones de acuación dependen de la fuerza del enlace entre el metal y el ligando que va a ser sustituido. Las velocidades de las reacciones de acuación varían considerablemente con la naturaleza del ligando desplazado, permaneciendo en la esfera de coordinación los ligandos voluminosos e inertes, y varían también en función de la carga del complejo.

Una vez que se ha establecido el mecanismo de las reacciones de sustitución en complejos octaédricos, se puede explicar la labilidad de estos compuestos en términos de la energía de activación del paso correspondiente a la ruptura del enlace. El tamaño y la carga del ion metálico, así como cualquier variación en la energía de estabilización del campo cristalino (CFSE) al producirse la disociación del enlace, influye sobre la energía de activación. Utilizando estos parámetros se pueden razonar las tendencias, respecto a la labilidad, de los compuestos de coordinación.

Los complejos de Cr^{3+} (d^3) y Co^{3+} (d^6), concretamente, son inertes por su elevada carga y por la pérdida significativa de CFSE respecto a la disociación del enlace.

Henry Taube formuló dos mecanismos para las reacciones de transferencia de electrones: el de esfera externa y el de esfera interna. Hay una gran variedad de reacciones de canje y reacciones cruzadas que tienen lugar por el mecanismo de esfera externa. Después de la formación de un par iónico, formado por los dos reactantes con las esferas de coordinación intactas, se produce la transferencia electrónica, y el par iónico se disocia. Las reacciones redox de esfera externa más rápidas, son aquellas en las que las distancias M—L sólo necesitan ajustarse ligeramente en el curso de la reacción. El mecanismo de esfera interna implica la formación de un complejo puente en el que el ligando puente facilita la transferencia electrónica y, a menudo, es transferido de un metal a otro. Cuanto más polarizable sea el ligando puente más rápida es la reacción.

mediante un mecanismo asociativo. Para estudiar la cinética del efecto trans, se pueden construir unas series en las que las especies se colocan en función de su capacidad para hacer lábiles los ligandos en posición trans respecto a ellas mismas. Utilizando estas series, pueden sintetizarse isómeros plano cuadrados con un alto grado de pureza. La capacidad orientadora trans de un ligando está directamente relacionada con su polarizabilidad.

PROBLEMAS

5.1. Demuestra que el producto de K_1 a K_4, correspondiente a los pasos de la sustitución de moléculas de agua por amoníaco, en el complejo $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ [dadas en las Ecuaciones (5.4) a (5.7)], es igual a la expresión de β_4, dada en la Ecuación (5.8).

5.2. Los ligandos agua pueden ser sustituidos por amoníaco en el catión hexacuoníquel(II).

(*a*) Indica las ecuaciones químicas y las de balance de masas para cada una de las reacciones de sustitución de las moléculas de agua por amoníaco.
(*b*) Escribe una ecuación para la sustitución total de las seis moléculas de agua por seis ligandos amoníaco, y demuestra que β_6, la constante de equilibrio total, es igual al producto de las seis constantes de equilibrio parciales.

5.3. Deduce las constantes de equilibrio parciales y total para la reacción:



$$Cr(CO)_6 + 3PPh_3 \longrightarrow Cr(CO)_3(PPh_3)_3 + 3CO$$

5.4. Deduce las constantes de equilibrio parciales y total para la reacción:



$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 3en \longrightarrow [Fe(en)_3]^{3+} + 6H_2O$$

5.5. Si tuvieras que escribir la expresión de la ley de acción de masas para representar la reacción de una solución acuosa de ácido acético diluido, $HC_2H_3O_2(aq)$, con agua, para dar acetato en solución acuosa e iones hidronio ¿debería incluirse la concentración de agua?, ¿por qué sí o por qué no?, ¿dónde se encontraría el valor de $[H_2O]$?

5.6. Escribe la expresión de la ley de acción de masas para la constante de equilibrio de la base débil, amoníaco, en solución acuosa correspondiente a la siguiente reacción:



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

5.7. Clasifica las siguientes reacciones de acuerdo a los mecanismos estudiados. Puedes aplicar más de un tipo de los cinco mecanismos estudiados.

(*a*) $W(CO)_6 \rightarrow W(CO)_5 + CO$
(*b*) $[Co(CN)_5]^{2-} + I^- \rightarrow [Co(CN)_5I]^{3-}$
(*c*) $[PdCl_4]^{2-} + C_2H_4 \rightarrow [PdCl_3(C_2H_4)]^- + Cl^-$
(*d*) $IrBr(CO)(PPh_3)_2 + HBr \rightarrow IrBr_2(CO)H(PPh_3)_2$
(*e*) $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + [Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$

5.8. Clasifica las siguientes reacciones de acuerdo a los mecanismos estudiados. Puedes aplicar más de un tipo de los cinco mecanismos estudiados.

(*a*) $[Co(NH_3)_5NO_3]^{2+} + [Ru(NH_3)_6]^{2+} \rightarrow [Co(NH_3)_5NO_3]^{+} + [Ru(NH_3)_6]^{3+}$
(*b*) $[PtCl_6]^{2-} \rightarrow [PtCl_4]^{2-} + Cl_2$
(*c*) $[Cr(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightarrow [Cr(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$
(*d*) $Cr(CO)_6 + 3PPh_3 \rightarrow Cr(CO)_3(PPh_3)_3 + 3CO$
(*e*) $Zn(NH_3)_4^{2+} + 2NH_3 \rightarrow Zn(NH_3)_6^{2+}$

5.9. En la Ecuación (5.19) (repetida a continuación), supón que el hidróxido reactante están marcado con O^{17}. ¿En qué productos lo encontraríamos? Explica, brevemente, tu respuesta.



$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + OH^- \longrightarrow [Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_2O$$

5.10. En la Ecuación (5.20) (repetida a continuación), supón que los átomos de oxígeno del ligando carbonato estan marcados con O^{17}. ¿En qué productos encontraríamos el oxígeno marcado? Explica, brevemente, tu respuesta.



$$[Co(NH_3)_5CO_3]^+ + 2H_3O^+ \longrightarrow [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + 2H_2O + CO_2$$

5.11. Discute brevemente por qué muchos de los compuestos de cobalto(III) se preparan por oxidación de sales de cobalto(II) y no por sustitución de los ligandos en complejos de cobalto(III).

5.12. Discute brevemente por qué muchos de los compuestos de cromo(III) se preparan por reducción de cromatos y dicromatos y no por sustitución de los ligandos en complejos de cromo(III).

5.13. Clasifica los siguientes iones complejos como inertes o lábiles:

(*a*) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$
(*b*) $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$
(*c*) $[CoI_6]^{3-}$
(*d*) $[Fe(H_2O)_5(NCS)]^{2+}$
(*e*) $[Ni(en)_3]^{2+}$
(*f*) $[IrCl_6]^{3-}$

5.14. Clasifica los siguientes iones complejos como inertes o lábiles:

(*a*) $[Ru(NH_3)_5py]^{3+}$
(*b*) $[Cr(acac)_3]$
(*c*) $[Cr(en)_3]Cl_3$
(*d*) $[Mo(CN)_6]^{3-}$
(*e*) $[V(H_2O)_6]^{3+}$
(*f*) $[MnF_6]^{3-}$

5.15. De los siguientes complejos $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Mn(CN)_6]^{3-}$ y $[Cr(CN)_6]^{3-}$ ¿Cuál es lábil y cuál inerte? Justifica brevemente tu respuesta.

5.16. Basándote en la Figura 5.2 ¿cómo sería la concentración de ML_5 comparada con las concentraciones de reactantes y productos, alta o baja? Justifica brevemente tu respuesta en términos de la producción relativa y su consumo durante la reacción.

***5.17.** Supón que el paso determinante de la velocidad en la Figura 5.2 es el segundo, en el que el intermedio ML_5 e Y se unen para formar el producto. En este caso ¿cuál es la ecuación que rige la velocidad del proceso?

*5.18. Supón que el paso determinante de la velocidad en la Figura 5.3 es el segundo, en el que el intermedio heptacoordinado se rompe para formar ML_5 e Y. En este caso ¿cuál es la ecuación que rige la velocidad del proceso?

*5.19. Supón que el paso determinante de la velocidad en la Figura 5.3 es el segundo, en el que el intermedio heptacoordinado se rompe para formar ML_5 e Y. La concentración de ML_5XY ¿sería relativamente alta o baja (comparada con las concentraciones de reactantes y productos)? Explica la respuesta en términos de su producción y consumo relativos durante la reacción.

5.20. Dibuja un diagrama que represente un mecanismo de intercambio (*I*) en las siguientes etapas:

(*a*) La situación resultante después de que un ligando entrante, Y, ocupe su sitio justo fuera de la esfera de coordinación del complejo inicial, ML_5X.
(*b*) El punto medio del intercambio entre el ligando entrante Y y el saliente X, cuando los enlaces M—X y M—Y son aproximadamente de la misma fuerza.
(*c*) La situación después de que el enlace M—X haya sido sustituido por el enlace M—Y, pero con el ligando X situado justo fuera de la esfera de coordinación del producto ML_5Y.

5.21. Asumiendo que no hay complicaciones experimentales, explica los distintos hechos que nos permitirían saber, en las reacciones de sustitución de los complejos octaédricos, si el mecanismo es asociativo (*A*) o disociativo (*D*).

5.22. Supón que las reacciones de cambio de agua de la Figura 5.5 tuvieran lugar por un mecanismo asociativo. En este caso (*a*) al aumentar la carga del metal o (*b*) al aumentar el tamaño del metal, la velocidad ¿aumentaría o disminuiría? Razona la respuesta.

5.23. Resume en un párrafo, correctamente escrito, las evidencias que indican que en las reacciones de sustitución de los complejos octaédricos, el mecanismo más favorecido es el disociativo o de intercambio disociativo.

5.24. La reacción de anación del complejo $[Co(H_2O)(CN)_5]^{2-}$, en la que el ligando agua es sustituido por distintos aniones (X^-) transcurre mediante un mecanismo disociativo (*D*). (En este caso se ha identificado el intermedio pentacoordinado.) Escribe los diferentes pasos para este mecanismo. ¿Crees que las velocidades de estas reacciones dependen de la naturaleza del ligando X^-? Justifica la respuesta.

5.25. En la tabla siguiente se muestran las constantes de velocidad para algunas reacciones de anación del complejo $[Cr(NH_3)_5H_2O]^{3+}$. Estos datos, ¿están de acuerdo con un mecanismo disociativo o asociativo? Escribe una ecuación para el paso determinante de la velocidad de estas racciones y justifica brevemente tu respuesta.



$$[Cr(NH_3)_5H_2O]^{3+} + L^- \xrightarrow{k} [Cr(NH_3)_5L]^{2+} + H_2O$$

L^-	k, $M^{-1}\,s^{-1}$	log k
NCS^-	$4{,}2 \times 10^{-4}$	−3,4
Cl^-	$0{,}7 \times 10^{-4}$	−4,1
Br^-	$3{,}7 \times 10^{-4}$	−3,4
CF_3COO^-	$1{,}4 \times 10^{-4}$	−3,9

Datos tomados del trabajo de D. Thusius, *Inorg. Chem.*, 10:1106 (1971).

5.26. En la tabla siguiente se muestran las constantes de velocidad (a 45 °C) para las reacciones de anación del complejo $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ con tres aniones diferentes. Estos datos ¿están de acuerdo con un mecanismo disociativo o asociativo? Escribe una ecuación para el paso determinante de la velocidad de estas racciones y justifica brevemente tu respuesta.



$$[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + L^{n-} \xrightarrow{k} [Co(NH_3)_5L]^{(3-n)+} + H_2O$$

L^{n-}	k, s^{-1}	log k
NCS^-	$1,6 \times 10^{-5}$	−4,8
Cl^-	$2,1 \times 10^{-5}$	−4,7
SO_4^{2-}	$2,4 \times 10^{-5}$	−4,6

Tomado de R. G. Wilkins, *The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, Allyn and Bacon, Boston, 1974, página 188.

5.27. La constante de velocidad para el cambio del ligando agua en el complejo $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ es $1,0 \times 10^{-4}$ s^{-1} a 45 °C. Compara este valor con los datos del Problema 5.26. ¿Qué conclusiones pueden extraerse de esta comparación?

***5.28.** En la tabla siguiente se muestran las constantes de velocidad, a la misma temperatura, para las reacciones de anación del complejo $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ con cuatro aniones diferentes.

(*a*) ¿Los datos son concordantes con un mecanismo asociativo o disociativo?
(*b*) Escribe una ecuación para el paso determinante de la velocidad y justifica tu respuesta.
(*c*) ¿Qué tendencias se pueden deducir a partir de los datos de las constantes de velocidad?



$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + L^- \xrightarrow{k} [Cr(H_2O)_5L]^{2+} + H_2O$$

L^-	k, M^{-1} s^{-1}	log k
NCS^-	$1,8 \times 10^{-6}$	−5,7
NO_3^-	$7,3 \times 10^{-7}$	−6,1
Cl^-	$2,9 \times 10^{-8}$	−7,5
I^-	$8,0 \times 10^{-10}$	−9,1

Tomado del trabajo de S. T. D. Lo y D. W. Watts, Aust. J. Chem., **28***:491, 501(1975).*

***5.29.** *La velocidad de cambio del ligando agua en el complejo* $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ es 3×10^{-6} s^{-1} a 25 °C. Compara este valor con los datos del Problema 5.28. ¿Qué conclusiones pueden extraerse de esta comparación?

***5.30.** Demuestra, para las reacciones de tipo general:



$$[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + L^- \underset{}{\overset{K_a}{\rightleftharpoons}} [Co(NH_3)_5L]^{2+} + H_2O$$

que el log K_a es proporcional a D_{M-L}. Recuerda que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ y

que $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2{,}3RT \log K$. Determina, en primer lugar, la relación entre ΔH° y la fuerza del enlace M—L (D_{M-L}), analizando qué enlaces se rompen y cuáles se forman en esta reacción. Supón que ΔS° es, aproximadamente, constante en este tipo de reacciones.

5.31. En la siguiente tabla se indican las constantes de velocidad, a 25 °C, para la acuación de los complejos de fórmula general $[CoCl(L)(en)_2]^{n+}$. Estos datos ¿están de acuerdo con un mecanismo disociativo o asociativo? Razona la respuesta.



$$cis\text{-}[Co(L)Cl(en)_2]^{n+} + H_2O \xrightarrow{k} cis\text{-}[Co(H_2O)Cl(en)_2]^{2+} + L$$

L	k, s^{-1}	log k
OH^-	$1{,}2 \times 10^{-2}$	−1,9
Cl^-	$2{,}4 \times 10^{-4}$	−3,6
NH_3	5×10^{-7}	−6,3

Tomado del trabajo de M. L. Tobe *et al.*; por ejemplo, véase *Sci. Prog.*, **48**:484 (1960).

5.32. Compara y razona los valores de las constantes de velocidad para las reacciones de acuación de los siguientes complejos de *trans*-cobalto(III):



$$[Co(NH_3)Br(en)_2]^{2+} + H_2O \xrightarrow{k = 1{,}2 \times 10^{-6}\,s^{-1}} [Co(NH_3)(H_2O)(en)_2]^{3+} + Br^-$$



$$[CoBr_2(en)_2]^{+} + H_2O \xrightarrow{k = 1{,}4 \times 10^{-4}\,s^{-1}} [Co(H_2O)Br(en)_2]^{2+} + Br^-$$

5.33. Escribe un párrafo conciso, utilizando tus propias palabras, explicando la relación entre las velocidades de las reacciones de sustitución y los cambios en las energías de estabilización del campo cristalino. Supón que el paso determinante de la velocidad es la disociación de un ligando en un reactante octaédrico para formar un intermedio pentacoordinado.

5.34. A continuación se muestra un diagrama correspondiente al desdoblamiento por la acción del campo cristalino para un complejo de geometría de pirámide cuadrada. Comprueba el cambio en la CFSE dada en la Tabla 5.4 para un ion metálico con una configuración electrónica d^3.

```
        —          +0,914Δ

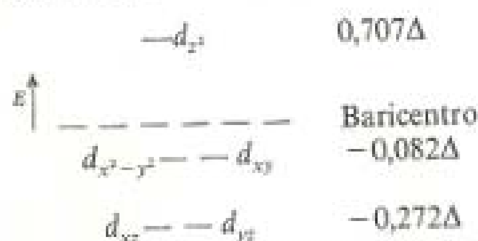

        —          +0,086Δ
  — — — — — — —    Baricentro
        —          −0,086Δ

       — —         −0,457Δ
```

5.35. Utilizando el diagrama del desdoblamiento por acción del campo cristalino para el complejo indicado en el Problema 5.34, comprueba el cambio en la CFSE dado en la Tabla 5.4 para un ion metálico de configuración electrónica d^6 de bajo espín.

5.36. A continuación se muestra un diagrama correspondiente al desdoblamiento por la acción del campo cristalino para un complejo de geometría de bipirámide

trigonal. Compara tu resultado con el dado en la Tabla 5.4. A partir de este resultado ¿podría concluirse que estos iones son cinéticamente inertes?



5.37. Utilizando el diagrama del Problema 5.36, calcula el cambio en la CFSE para un ion M^{2+} (d^8) cuando el campo cambia de octaédrico a bipirámide trigonal (supón estados de alto espín).

(*a*) ¿Podría concluirse que estos iones son cinéticamente inertes?
(*b*) ¿Podría concluirse que el estado de transición es más favorable para una geometría de bipirámide trigonal que de pirámide cuadrada? ¿Por qué?

5.38. Los iones Fe^{3+} y V^{3+}, aunque tienen carga +3 como Cr^{3+} y Co^{3+}, no se consideran inertes. Explica brevemente por qué.

5.39. Los iones complejos de Ni^{2+} octaédricos no se clasifican como inertes, a pesar de que se produce una disminución en las CFSE cuando se pierden los ligandos para formar el estado de transición de pirámide cuadrada. Explica el porqué.

***5.40.** Aunque los complejos octaédricos de Cu^{3+} deberían ser prácticamente inertes, no se ha observado este comportamiento.

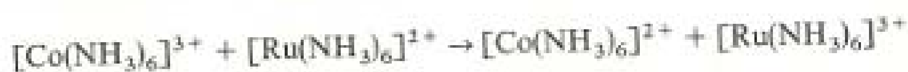
(*a*) Explica por qué dichos compuestos deberían ser inertes.
(*b*) Explica por qué no se conocen muchos compuestos de este tipo.

5.41. Los complejos $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y $[IrCl_6]^{2-}$ cambian sus ligandos muy lentamente, pero la reacción de cruzamiento entre ellos (que se indica a continuación) es muy rápida ($k = 4 \times 10^5\ M^{-1}\ s^{-1}$). Propón un mecanismo para justificar estos hechos.



$$[Fe(CN)_6]^{4-} + [IrCl_6]^{2-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + [IrCl_6]^{3-}$$

5.42. Propón el mecanismo más probable para la siguiente reacción:



$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + [Ru(NH_3)_6]^{2+} \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + [Ru(NH_3)_6]^{3+}$$

¿Por qué es tan lenta esta reacción ($k = 1 \times 10^{-2}\ M^{-1}\,s^{-1}$)? (Examina la ocupación de los orbitales *d* durante la reacción.)

5.43. La reacción de transferencia electrónica de canje entre $[Co(en)_3]^{3+}$ y $[Co(en)_3]^{2+}$ es bastante lenta ($k \approx 10^{-4}$). Explica este hecho basándote en la ocupación de los orbitales *d*.

5.44. Las unidades de las constantes de velocidad dadas en la Tabla 5.5 ¿son concordantes con una reacción total de segundo orden? Demuestra tu respuesta.

5.45. Dada la naturaleza de segundo orden en las reacciones de transferencia de electrones por el mecanismo de esfera externa, propón el paso determinante de la velocidad para estas reacciones.

5.46. Las distancias M—L en los complejos de Ru(II) y Ru(III) con tris(etilenodiamina) son de 2,12 y 2,10 Å, respectivamente. Comenta el posible mecanismo y la velocidad de la reacción de transferencia electrónica de canje entre estos complejos. Escribe una ecuación que represente dicha reacción.

***5.47.** En las reacciones redox de esfera externa, además de la energía implicada en el reajuste de las longitudes de enlace M—L en los iones metálicos coordinados que actúan como reactantes, hay otras contribuciones a la energía de activación. ¿Cuáles son dichas contribuciones?

5.48. Para cada una de las siguientes reacciones, indica si transcurre con un mecanismo de esfera externa o interna.

(*a*) $[IrCl_6]^{2-} + [W(CN)_8]^{4-} \rightarrow [IrCl_6]^{3-} + [W(CN)_8]^{3-}$
(*b*) $[Co(NH_3)_5CN]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow$
$\rightarrow [Cr(H_2O)_5NC]^{2+} + [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$
(*c*) $[{*}Cr(H_2O)_6]^{2+} + [Cr(H_2O)_5F]^{2+} \rightarrow [{*}Cr(H_2O)_5F]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+}$

5.49. Escribe el mecanismo para la reacción de transferencia de electrones de esfera externa entre $[Co(NH_3)_5SCN]^{2+}$ y $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ que origina como uno de sus productos el catión pentacuo *N*-tiocianato cromo(III).

5.50. Aunque el *N*-tiocianato, formado a partir del $[Cr(H_2O)_5NCS]^{2+}$, es el producto principal (aproximadamente el 70 por 100) de la reacción indicada en el Problema 5.49, también se forma el isómero *S*-tiocianato. Escribe el mecanismo mediante el cual se forma el isómero *S*-tiocianato.

5.51. Para las reacciones del tipo general:



$$[{*}Cr(H_2O)_6]^{2+} + [Cr(H_2O)_5X]^{2+} \longrightarrow [{*}Cr(H_2O)_5X]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+}$$

las constantes de velocidad aumentan en el orden $X^- = F^-, Cl^-, Br^-$. Escribe el mecanismo para la reacción indicada y razona la tendencia sobre los datos de la constante de velocidad en función del mecanismo propuesto.

5.52. Dado que las reacciones de sustitución en los complejos plano cuadrados transcurren mediante un mecanismo asociativo, haz un comentario sobre (*a*) el orden de la reacción con respecto a los diferentes reactantes y (*b*) la dependencia de la velocidad de estas racciones con respecto al impedimento estérico de los ligandos no reaccionantes del complejo, el volumen y la carga de los ligandos entrantes, y la carga total del complejo reactante.

5.53. Utilizando la cinética del efecto trans, indica cómo pueden prepararse los tres isómeros geométricos posibles del aminobromocloro(piridina)platino(II).

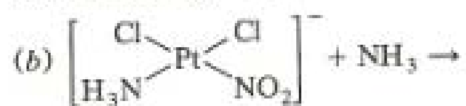
5.54. El «cis-platino», *cis*-diaminodicloroplatino(II), es un potente agente antitumoral. Indica cómo puede prepararse, muy puro, excluyendo la formación del isómero trans, basándote en la cinética del efecto trans.

5.55. La teoría de la polarización explica la cinética del efecto trans. Explica de un modo razonado, dónde estaría situado el ion hidróxido, OH^-, en la serie de orientadores trans.

5.56. Dada la teoría de la polarización, que permite explicar la cinética del efecto trans ¿dónde se situarían los sulfuros orgánicos, R_2S, dentro de la serie de orientadores trans? Justifica tu respuesta.

5.57. Indica los productos que se formarían en las siguientes reacciones:


(*a*) $[Pt(CO)Cl_3]^- + py \rightarrow$




(*c*) $[PtCl_3SCN]^{2-} + H_2O \rightarrow$


(*d*) $[PtCl_3CN]^{2-} + NH_3 \rightarrow$

CAPITULO

6

APLICACIONES DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION

¿Qué tienen en común la extracción de la plata y el oro de sus menas, los ferroprusiatos, la purificación del níquel, la fotografía, la conservación de alimentos, la fabricación de detergentes, el color de la sangre, el efecto venenoso del monóxido de carbono, el laetrile, los antídotos para el envenenamiento con plomo, la antilewisita británica (BAL)[1], el cloruro de difenil arsénico y los agentes antitumorales? La respuesta es que cada uno de ellos implica, de un modo u otro, una aplicación de los compuestos de coordinación. En este capítulo investigaremos, sistemáticamente, las aplicaciones indicadas anteriormente y algunas otras. Comenzaremos estudiando los complejos con ligandos monodentados y después veremos aquellos otros que implican distintos agentes quelantes polidentados.

6.1. APLICACIONES DE COMPLEJOS CON LIGANDOS MONODENTADOS

Muchos estudiantes han preparado compuestos de coordinación en los primeros cursos de química pero, en general, no los han estudiado en profundidad o incluso no los han identificado como tales. Por ejemplo, en el Grupo I de la marcha analítica de cationes se aislan plomo(II), mercurio(I) y plata(I) como precipitados blancos de $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 y AgCl, respectivamente. Para separar la plata de los otros cationes, se añade una solución acuosa de amoníaco, formándose el complejo lineal diamino plata(I), $Ag(NH_3)_2^+$, como muestra la

[1] BAL. Del inglés *british anti-lewisite*, es la abreviatura del 2-3-tiopropanol.

Ecuación (6.1). Dado que el cloruro de plomo(II) y el cloruro de mercurio(I) no reaccionan con el amoníaco, la plata se separa de los otros dos fácilmente.



$$AgCl(s) + 2NH_3(aq) \rightarrow Ag(NH_3)_2^+(aq) + Cl^-(aq) \tag{6.1}$$

El cobre se incluye, a veces, dentro del Grupo I del esquema de análisis cualitativo. Su cloruro es soluble, pero el cobre(II) forma un tetramino complejo como se indica en la Ecuación (6.2). Este complejo plano cuadrado absorbe la luz visible produciéndose un color azul oscuro característico que puede ser utilizado para indicar la presencia de iones cobre.



$$Cu^{2+}(aq) + 4NH_3(aq) \rightarrow \underset{\text{Azul oscuro}}{Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)} \tag{6.2}$$

De modo similar, la presencia de hierro(III) en agua de bebida se puede detectar añadiendo una pequeña cantidad de tiocianato potásico, KSCN, para producir el tiocianato de hierro(III), complejo que se indica en la Ecuación (6.3), que tiene un color característico rojo oscuro. El producto de esta reacción es realmente el pentacuotiocianato hierro(III), pero normalmente se escribe de forma abreviada, como se indica en la Ecuación (6.3):



$$Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \longrightarrow \underset{\text{Rojo}}{FeSCN^{2+}(aq)} \tag{6.3}$$

Estos dos últimos cationes coordinados, $FeSCN^{2+}$ y $Cu(NH_3)_4^{2+}$, son fuertemente coloreados por su gran absorción de luz visible. Ya sabemos, desde el Capítulo 4, que las diferencias de energía entre los orbitales *d*, como consecuencia de los diferentes campos cristalinos, se corresponden con frecuencias de la zona visible del espectro. Por tanto, los complejos de metales de transición son, en su mayor parte, coloreados. De hecho, esta propiedad ha permitido la utilización de distintos compuestos de coordinación de metales de transición como componentes colorantes de pigmentos, tintes, tintas y pinturas. Por ejemplo, el azul de prusia, descubierto a principios del siglo XVIII, es un complejo cianurado de hierro que se forma por adición de hexacianoferrato(II) a cualquier sal de hierro(III) como se muestra en la Ecuación (6.4). Durante mucho tiempo se creyó que el azul de Turnbull era un compuesto diferente, pero hoy día se sabe que es idéntico al azul de prusia. Se forma por adición de hexacianoferrato(III) de potasio a cualquier sal de hierro(II):



$$\left.\begin{array}{l} Fe^{III}(aq) + K_4[Fe^{II}(CN)_6](aq) \\ Fe^{II}(aq) + K_3[Fe^{III}(CN)_6](aq) \end{array}\right\} \rightarrow \underset{\text{Azul de prusia o de Turnbull}}{Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 4H_2O} \tag{6.4}$$

(A mediados del siglo XIX se vio que ambos pigmentos podían impregnarse en papeles especiales, llamados *papel calco*, que encontraron un uso especial en la preparación de múltiples copias, de un modo rápido y barato, de dibujos

caracterizada durante muchos años, pero en el año 1970 se demostró que su estructura es la que aparece en la Figura 6.1. Los ligandos cianuro actúan como puentes que mantienen unidos a los cationes de hierro(II) y hierro(III).

Los complejos cianurados también se utilizan para separar el oro y la plata de sus menas. La mena triturada, que contiene pequeñas cantidades de metal libre, se somete a la acción de una solución diluida de sal cianurada mientras es, simultáneamente, oxidada haciendo pasar una corriente de aire a través de la solución. Como resultado se forman los complejos solubles diciano argentato(I) y diciano aurato(I), como se indica en la Ecuación (6.5). La plata y el oro (o algunas veces una aleación de oro y plata) se aislan, posteriormente, por reacción de los complejos anteriores con un buen agente reductor como el zinc, tal y como se muestra en la Ecuación (6.6). Como se detallará en la Sección 6.5, el cianuro es una sustancia extremadamente tóxica y debe manejarse con gran precaución.





$$4M(s) + 8CN^-(aq) + O_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow$$
$$4[M(CN)_2]^-(aq) + 4OH^-(aq) \qquad M = Au, Ag \quad (6.5)$$

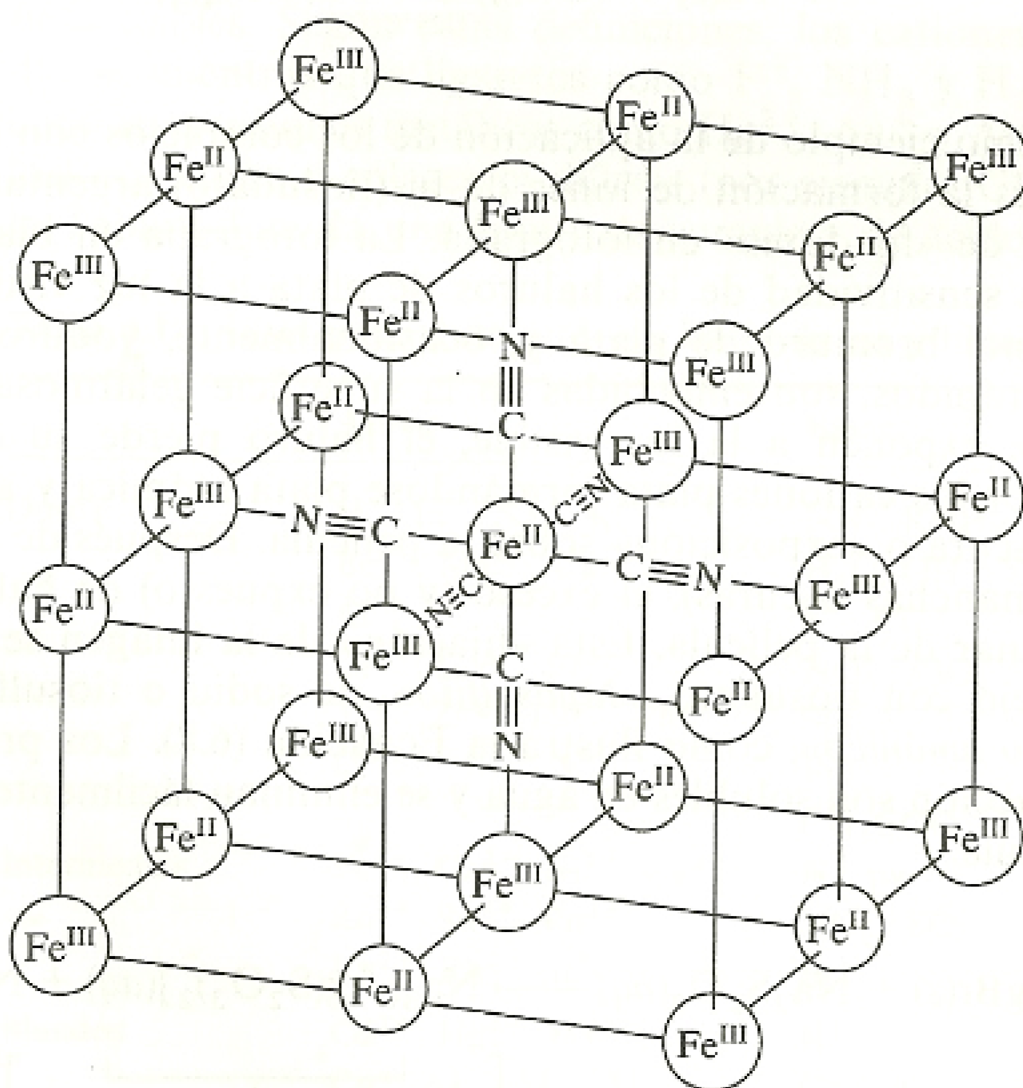
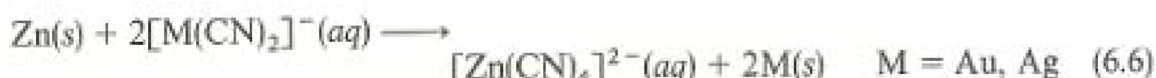


Figura 6.1 Vista parcial de la estructura del azul de prusia.



$$Zn(s) + 2[M(CN)_2]^-(aq) \longrightarrow [Zn(CN)_4]^{2-}(aq) + 2M(s) \quad M = Au, Ag \quad (6.6)$$

Otro metal de transición, el níquel, se purifica por un proceso formulado, inicialmente, por Ludwig Mond en 1890. En el *proceso Mond*, el níquel metálico impuro se somete a la acción de una corriente de monóxido de carbono gaseoso en caliente (aproximadamente a 75 °C). El compuesto gaseoso, tetracarbonilo níquel(0), tetraédrico, $Ni(CO)_4$, (llamado comunmente tetracarbonilo de níquel), se forma inmediatamente y se pasa a otra cámara, alrededor de 225 °C. (Otros metales de transición presentes como impurezas no forman complejos de este tipo.) A la temperatura superior, el equilibrio entre el níquel sólido, el monóxido de carbono y el tetracarbonilo de níquel [como muestra la Ecuación (6.7)], se invierte y se deposita níquel puro. El monóxido de carbono, muy tóxico, se recicla contínuamente en el proceso. El tetracarbonilo de níquel es el compuesto de níquel más peligroso que se conoce, incluso más tóxico que el CO, y es un gas a temperatura ambiente. En este proceso han de tomarse grandes precauciones para evitar los efectos tóxicos.

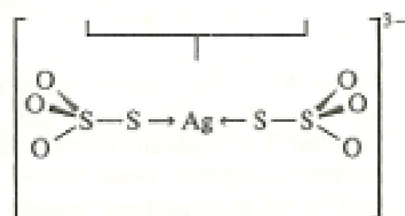


$$Ni(s) + 4CO(g) \underset{225\,°C}{\overset{75\,°C}{\rightleftharpoons}} Ni(CO)_4(g) \quad (6.7)$$

Un último ejemplo de la aplicación de los complejos con ligandos monodentados es la formación de iones de bis(tiosulfato) argentato(I) durante la utilización de «fijadores» en fotografía. La fotografía en blanco y negro se basa en la sensitividad de los haluros de plata a la luz visible. Estas sales, generalmente bromuro de plata y, ocasionalmente, yoduro de plata para revelados rápidos, son embebidas en la superficie gelatinosa de la película. Cuando se exponen a la luz visible, el haluro pierde su electrón que es captado por los cationes plata formándose plata atómica y apareciendo una mancha oscura o «exposición» sobre la película. Después de revelar (aumentar estas manchas oscuras), el exceso (y no expuesto) de haluro de plata se debe eliminar de la película. Esta «fijación» de la imagen se hace formando un complejo con tiosulfato, «*hiposulfito*», de sodio o tiosulfato de amonio, «*hiposulfito amónico*», como ilustra la Ecuación (6.8). Los productos iónicos de esta reacción son solubles en agua y se eliminan fácilmente de la superficie de la película.



$$AgBr(s) + Na_2S_2O_3(aq) \longrightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2](aq) + NaBr(aq) \quad (6.8)$$



6.2. DOS PUNTOS FUNDAMENTALES SOBRE LA ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICION

Para comprender totalmente las aplicaciones anteriores, así como las que veremos a continuación, es fundamental introducir dos ideas básicas. La primera es la teoría de los ácidos y bases duros y blandos y, la segunda, es el efecto quelato.

Acidos y bases duros y blandos

Como ya vimos en el Capítulo 4, los compuestos de coordinación son sales de Lewis o aductos formados por un ácido de Lewis (el átomo o ion metálico) y distinto número de bases de Lewis (los ligandos). Los ácidos de Lewis aceptan pares de electrones, mientras que las bases los ceden. A principios de la década de los sesenta, Ralph Pearson introdujo la idea de ácidos y bases duros y blandos.

Los *ácidos duros* se definen como aceptores de pares de electrones, pequeños, compactos y de elevada carga, mientras que las *bases duras* son donadores de pares de electrones, pequeños y muy electronegativos. Por otro lado, los *ácidos blandos* y *bases blandas*, son especies de mayor volumen, difusas y polarizables. Según estas definiciones, los cationes Al^{3+} y Cr^{3+} son ácidos duros, mientras que ligandos como F^-, NH_3 y H_2O son bases duras. Por el contrario, cationes metálicos como Hg^{2+}, Ag^+ y Au^+ y ligandos que contienen fósforo, azufre y enlaces pi difusos (por ejemplo, CN^- y CO) son blandos. En la Tabla 6.1 se da una lista más completa de ácidos y bases duros y blandos.

Tabla 6.1. Lista parcial de ácidos y bases duros y blandos

	Acidos	Bases*
Duros	H^+, Li^+, Na^+, K^+	NH_3, RNH_2
	Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}	H_2O, OH^-, O^{2-}
	Al^{3+}	F^-, Cl^-
	Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}	NO_3^-, ClO_4^-
	Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Th^{4+}	SO_4^{2-}
	Cr^{6+}	PO_4^{3-}
		CH_3COO^-
Intermedios	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}	N_2, py
	Zn^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}	NO_2^-, SO_3^{2-}
	Ru^{2+}, Rh^{2+}, Ir^{3+}	Br^-
Blandos	Cd^{2+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}	H^-
	Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+	CN^-, C_2H_4, CO
	Pd^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}	PR_3, AsR_3, R_2S, RSH
	M^0 (átomos metálicos)	SCN^-, $S_2O_3^{2-}$
		I^-

*R = CH_3—, CH_3CH_2—, C_6H_5—, etc.

Lo fundamental de la idea de los ácidos-bases-duros-blandos (HSAB)[2] *es* que *los ácidos blandos se unen, preferentemente, a las bases blandas y los ácidos duros a las bases duras*. Esta regla, basada en numerosas observaciones, es muy útil para razonar y predecir la estabilidad relativa de los complejos de metales de transición y otros compuestos. Por ejemplo, veamos las tres aplicaciones últimas descritas en la sección anterior. El bis(tiosulfato) argentato(I) formado en el proceso de fijación de la imagen en la fotografía en blanco y negro, se caracteriza por un enlace covalente coordinado blando-blando, Ag^+—S, más que por uno blando-duro, Ag^+—O.

El níquel(0), átomo metálico blando, forma complejos con moléculas de carbonilo (blando) que tienen nubes de electrones pi muy difusas. Por último, observa que la plata(I) y oro(I), de gran volumen, difusos, cationes metálicos de la segunda y tercera series de transición con carga +1, forman enlaces fuertes con el ligando cianuro, también blando.

A partir de estos ejemplos podemos ver que la idea de HSAB es ciertamente útil. Aunque muchos complejos siguen las reglas de HSAB, ciertos complejos perfectamente estables no la siguen. Por ejemplo, el complejo diamino plata(I), anteriormente citado, implica la unión de un ácido blando y una base dura, mientras que el tiocianato ferrato(III) es exactamente lo contrario. Por tanto, aunque la regla HSAB es una buena forma de organizar nuestras ideas respecto a la estabilidad de los complejos de los metales de transición, no es una regla definitiva y debe utilizarse sólo como una regla útil.

Ha habido varios intentos de racionalización de la idea HSAB pero, hasta la fecha, sus bases teóricas siguen sin entenderse completamente. La mayor parte de los intentos de racionalización se centran en la idea de que las interacciones duro-duro tienden a ser estabilizadas por fuerzas iónicas de gran intensidad, mientras que las interacciones blando-blando son estabilizadas por enlaces covalentes y/o fuerzas de London o de dispersión.

El efecto quelato

El *efecto quelato* se puede definir como la gran estabilidad de un compuesto de coordinación que implique un quelato, ligando polidentado, comparada con los compuestos equivalentes con ligandos monodentados. Para ver la magnitud de este efecto vamos a considerar las reacciones representadas en las Ecuaciones (6.9) y (6.10). Observa que la constante de estabilidad total, β, del complejo con tris(etilenodiamina) es del orden de diez veces mayor que la del hexamino complejo equivalente.



$$Ni^{2+}(aq) + 6NH_3(aq) \longrightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} \qquad \beta = 4{,}0 \times 10^8 \qquad (6.9)$$



$$Ni^{2+}(aq) + 3en(aq) \longrightarrow [Ni(en)_3]^{2+} \qquad \beta = 2{,}0 \times 10^{18} \qquad (6.10)$$

[2] HSAB. Del inglés *hard-soft-acid-base*, ácido-base-duro-blando.

¿Cuál puede ser la causa de esta gran diferencia en cuanto a estabilidad termodinámica? Después de todo, el número de enlaces covalentes coordinados Ni^{2+}—N es de seis en los productos de ambas reacciones, por lo que sus variaciones de entalpía (ΔH) deben ser bastante similares. Luego parece que es la entropía la que puede explicarnos este efecto. Efectivamente, la razón del efecto quelato se puede entender de dos formas, ambas relacionadas con las probabilidades relativas de que las reacciones ocurran. Consideremos, en primer lugar, el número de reactantes y productos en las dos reacciones. Como se aprecia en las Ecuaciones (6.11) y (6.12), escritas con más detalle, parece que el número de iones y moléculas dispersos en la estructura del agua en la primera reacción permanece constante (siete, tanto en los reactantes como en los productos). Sin embargo, en la segunda reacción, tres moléculas de etilenodiamina sustituyen a seis moléculas de agua en la esfera de coordinación, y el número de partículas dispersadas al azar en la solución acuosa aumenta de cuatro a siete. El mayor número de partículas distribuidas al azar en la solución representa un estado de mayor probabilidad o mayor entropía para los productos de la segunda reacción. Por tanto, la segunda reacción está favorecida respecto a la primera por el efecto de la entropía.



$$\underbrace{[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3}_{\text{7 «partículas»}} \longrightarrow \underbrace{[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O}_{\text{7 «partículas»}} \quad (6.11)$$



$$\underbrace{[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 3en}_{\text{4 «partículas»}} \longrightarrow \underbrace{[Ni(en)_3]^{2+} + 6H_2O}_{\text{7 «partículas»}} \quad (6.12)$$

Recuerda que la importancia relativa de los cambios en la entropía y entalpía en una reacción vienen dados por la variación de energía libre, como muestra la Ecuación (6.13). Un gran aumento en la entropía de una reacción se refleja en un valor más negativo de $\Delta G°$. La constante de equilibrio se relaciona con la variación de energía libre por la expresión dada en la Ecuación (6.14). Es evidente que un valor más negativo de $\Delta G°$ se reflejará en un valor más positivo de la constante de equilibrio (te será útil revisar estos conceptos de tus experiencias previas en química). Por tanto, vemos que el aumento significativo de entropía en la segunda reacción es lo que origina, en gran parte, el mayor aumento de β, la constante de estabilidad total de la reacción.

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad (6.13)$$

$$\Delta G° = -RT \ln K \quad (6.14)$$

Un segundo modo de explicar el efecto quelato consiste en observar lo que ocurre una vez que el ligando bidentado, etilenodiamina, se une al metal. La situación se indica en la Figura 6.2. Observa que la concentración del segundo nitrógeno, base de Lewis (el otro grupo amino de la etilenodiamina), es mayor en la vecindad del ion Ni^{2+} de lo que sería si el segundo nitrógeno, base

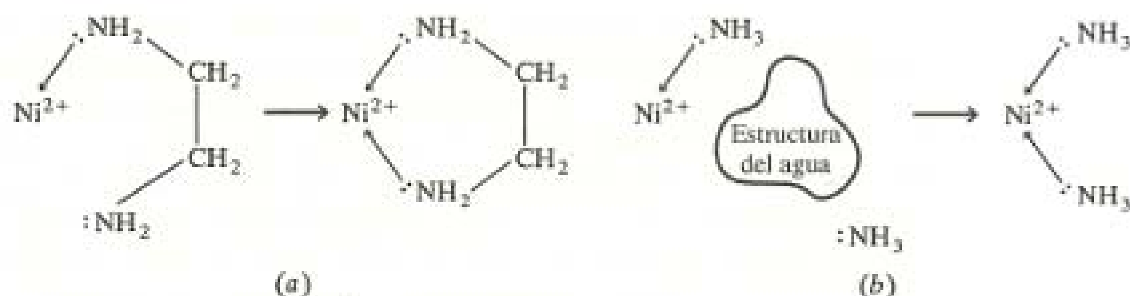


Figura 6.2. El efecto quelato. (*a*) El segundo grupo amino de una molécula de etilenodiamina compleja al catión níquel(II) para formar un anillo de cinco miembros. (*b*) Una segunda molécula de amoníaco se une al mismo catión. La probabilidad de que ocurra la primera reacción es mayor porque el segundo ligando está unido al níquel por la cadena quelato. La «concentración local» del segundo ligando en las proximidades del ion metálico es mayor en el primer caso.

de Lewis (un segundo ligando monodentado como, por ejemplo, el amoníaco), estuviera errante y al azar en cualquier lugar de la solución. A menudo, esta situación se expresa en términos de «concentración efectiva» o «local» del segundo ligando. En otras palabras, la concentración de la segunda base de Lewis en las proximidades del ion metálico es, efectivamente, mayor cuando el segundo grupo está enlazado al primero por una cadena carbonada relativamente corta. Por tanto, la reacción con el ligando bidentado es más probable y tiene una constante de equilibrio mayor.

Dados los comentarios anteriores acerca de la concentración local, no es sorprendente que la longitud de la cadena del quelato tenga una relación directa con la probabilidad de que la segunda base de Lewis forme un enlace covalente coordinado con el metal. El ligando etilenodiamina tiene dos átomos de carbono entre las bases de Lewis y forma un anillo de cinco miembros (incluido el metal) cuando los dos grupos amino se han coordinado. Esta estructura en forma de anillo es muy estable. Los anillos de seis miembros también son estables, pero cuando las cadenas y los anillos son mayores la concentración local disminuye y los complejos resultantes son más inestables.

6.3. APLICACIONES DE LOS COMPLEJOS CON LIGANDOS POLIDENTADOS

Es evidente que un gran número de aplicaciones tienen su origen en el efecto quelato. En esta sección comenzaremos discutiendo los *métodos de análisis cualitativo complexométrico*, que son aquellos que implican la formación de un complejo como llave para medir la cantidad de un material en una muestra.

Los *métodos gravimétricos* son los que se basan en la formación, separación y pesada de un sólido para determinar la cantidad de un material en una muestra. Quizá el ejemplo más citado de este método, aunque no es complexométrico, es la precipitación de AgCl(*s*) para determinar el porcentaje de plata y/o cloruros en una sustancia. Uno de los procedimientos gravimétricos *complexométricos* más comunes es la utilización del agente quelante bidentado dimetilglioximato ($dmgH^-$) para la determinación del níquel. La estructura de

$dmgH_2$ se muestra en la Figura 6.3, así como la del complejo $Ni(dmgH)_2$. Observa que en el complejo se forman dos anillos de cinco miembros y, además, los dos anillos interactúan entre sí mediante enlaces de hidrógeno.

Otro procedimiento gravimétrico, muy común, es la determinación de aluminio con el agente quelante conocido como 8-hidroxiquinoleina (llamado también 8-quinolinol u oxina). Este agente complejante, mostrado también en la Figura 6.3, es un ejemplo de *heterociclo*. Uno de los anillos aromáticos del compuesto contiene átomos de más de un tipo, en este caso, carbono y nitrógeno. Nuevamente, el ligando bidentado forma un anillo de cinco miembros con el ion metálico muy estable.

Los *métodos de valoración complexométricos* se basan en la formación de un complejo metálico como punto final de la valoración. En estos métodos, se valora una solución del ion metálico frente a una solución de un agente quelante de concentración conocida. Antes de empezar la valoración se añade

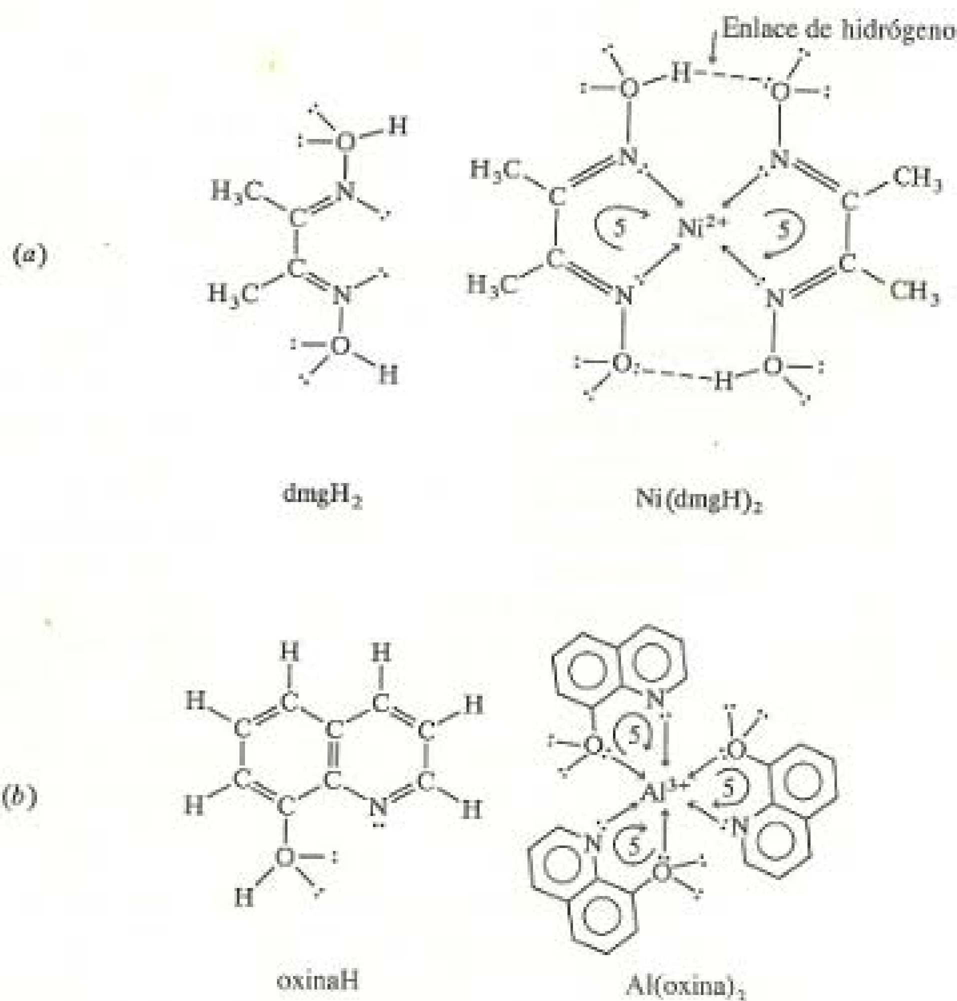


Figura 6.3. Estructuras de los ligandos no coordinados y de los compuestos de coordinación resultantes en las determinaciones gravimétricas de níquel(II) y aluminio(III): (*a*) el ligando dimetilglioxina libre, $dmgH_2$, y el complejo bis(dimetilglioximato) níquel(II), $Ni(dmgH)_2$ y (*b*) el ligando 8-hidroxiquinoleína u oxina libre, oxinaH, y el complejo tris(8-hidroxiquinolinato) aluminio(III), $Al(oxina)_3$.

una pequeña cantidad de indicador (también un ligando). El indicador forma un compuesto coloreado con una pequeña cantidad del ion metálico. El metal sobrante, llamado metal libre, queda sin complejar. A medida que progresa la valoración, los iones de metal libres van siendo complejados por el agente quelante. Sin embargo, cuando todos los iones metálicos libres han reaccionado, el agente quelante desplaza al metal del complejo M-indicador. El indicador libre es de distinto color que el complejo M-indicador y la solución cambia de color indicando que se ha alcanzado el punto de equivalencia.

Como ejemplo de valoraciones complexométricas podemos citar el uso de trietanolamina (trien) para valorar cobre(II), la 1,10-fenantrolina (fen) para valorar el hierro(III) y el ácido etilenodiaminotetracético (H_4EDTA)[3] para valorar muchos iones metálicos con estado de oxidación +2 y +3. Estos agentes quelantes, así como los complejos metálicos que se forman, se muestran en la Figura 6.4. Observa que el H_4EDTA puede considerarse un derivado de la etilenodiamina en la que los cuatro hidrógenos de los grupos amino se han sustituido por radicales acetilo ($—CH_2COOH$). Cuando el EDTA quelata un catión metálico, puede ocupar las seis posiciones octaédricas y formar anillos de cinco miembros estables con el metal.

Como consecuencia de la gran estabilidad de los complejos que forma el EDTA, éste tiene gran cantidad de aplicaciones. Una de las más comunes es la utilización del EDTA para determinar la concentración de los iones del agua dura, Ca^{2+} y Mg^{2+}, en agua de bebida. (En la Sección 6.4, así como en la Sección 13.3, págs. 403-405 se encontrará mayor detalle respecto al agua dura.) Debido a que el EDTA se coordina tanto a los cationes con carga +2 como a los que tienen carga +3 formando complejos estables, estos cationes no actúan químicamente del modo que lo harían si estuvieran libres. Por esta razón, el EDTA se denomina, a veces, *agente secuestrante*, ya que aisla e inhibe químicamente muchos iones metálicos. Si se les deja libres, estos iones metálicos traza pueden catalizar diversas reacciones no deseadas en muchos casos. Por ejemplo, ciertos metales traza catalizan la descomposición de alimentos y otros productos de consumo, convirtiéndolos en rancios y descoloridos. Para retardar estas reacciones de descomposición catalizadas por metales, se añade a las carnes, mayonesa y jabones (entre otros productos) pequeñas cantidades de EDTA, aumentando su tiempo de conservación: el EDTA se utiliza para controlar los niveles de iones metálicos traza en diversos procesos de fabricación, como son la industria textil, papelera, lechera y la del caucho.

El EDTA también se utiliza para eliminar las incrustaciones de carbonato y sulfato de calcio que se forman en contenedores de agua caliente y calentadores. El carbonato de calcio precipita cuando se calienta un agua dura, ya que el bicarbonato, presente en cualquier agua natural, se descompone por acción del calor formando carbonato, agua y dióxido de carbono, como se indica en la Ecuación (6.15). (Esta reacción es la causa de la formación de las pequeñas burbujas que se forman en los bordes de las cacerolas antes de que el agua caliente comience a hervir.) El carbonato formado puede precipitar a

---

[3] EDTA. Del inglés *ethylendiaminetetracetic acid*, ácido etilenodiamino tetracético.

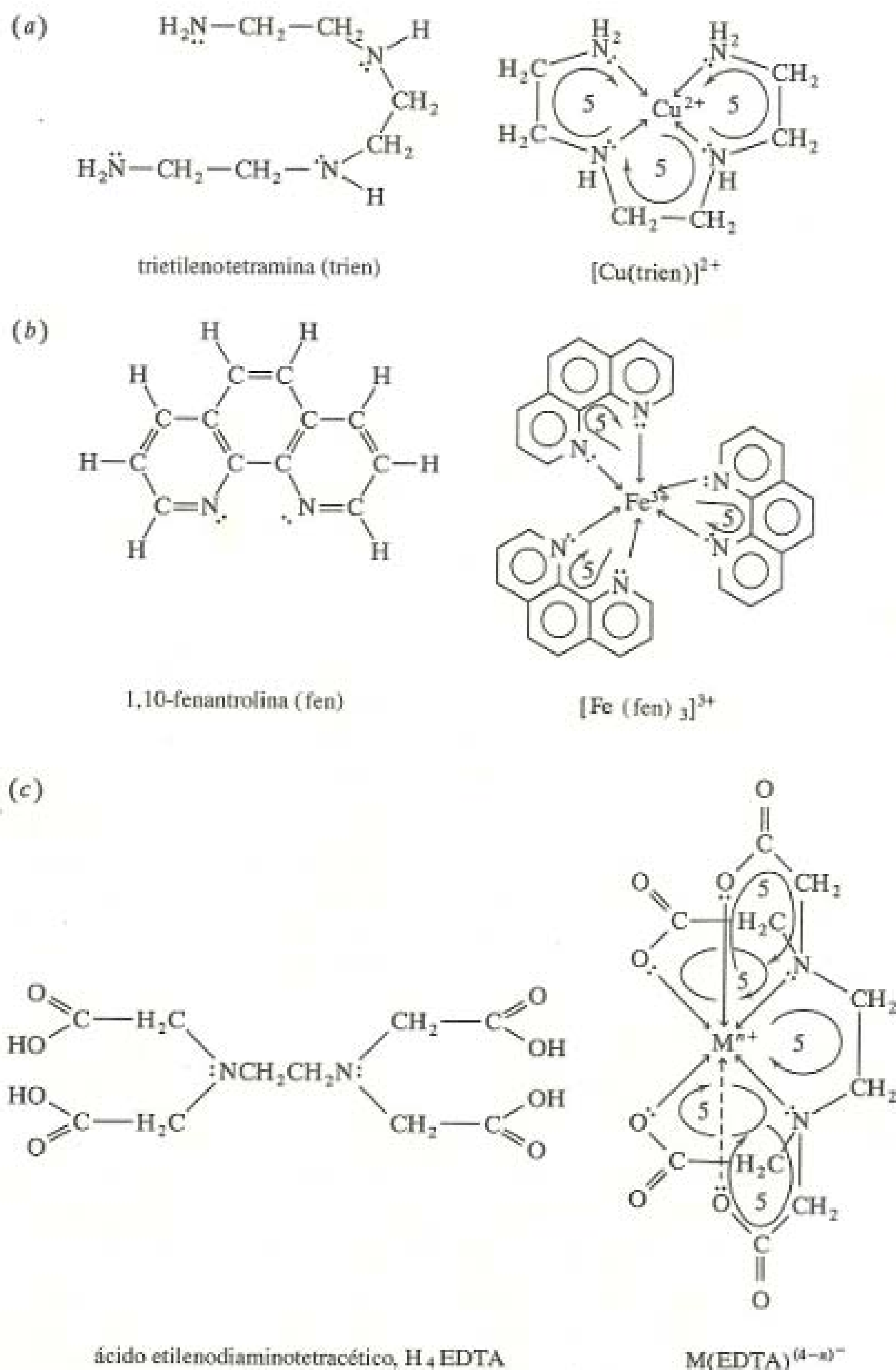


Figura 6.4. Tres agentes quelantes diferentes: (*a*) trietilenotetramina (trien), (*b*) 1,10-fenantrolina (fen), y (*c*) ácido etilenodiaminotetracético (H_4EDTA) y los iones coordinados resultantes, utilizados en diversas valoraciones complexométricas.

los cationes calcio, magnesio o hierro que son comunes en el agua de bebida. Esta reacción de precipitación se muestra en la Ecuación (6.16):



$$2HCO_3^-(aq) \xrightarrow{\text{calor}} H_2O + CO_2(g) + CO_3^{2-} \quad (6.15)$$



$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) \quad (6.16)$$

El sulfato cálcico se forma en los recipientes de agua hirviendo y en los calentadores porque es menos soluble en caliente que en frío. El EDTA también se utiliza como antídoto en intoxicaciones con metales pesados como veremos en la Sección 6.5.

6.4. LOS AGENTES QUELANTES COMO SOPORTES DE DETERGENTES

En los años cuarenta, cuando las lavadoras automáticas aparecieron en el mercado, surgió rápidamente un grave problema. Cuando se utilizaba el jabón de lavar ordinario en estas máquinas se formaba, a menudo, un precipitado blanco (en muchos casos gris cuando se usaba para limpiar algo muy sucio), gelatinoso, que era el producto de la reacción entre el jabón y los iones presentes en el agua, sobre todo en aguas duras, como Ca^{2+}, Mg^{2+} y Fe^{3+}. Este precipitado no sólo era desagradable porque se depositara sobre la ropa limpia, sino que más importante aún para los fabricantes de lavadoras, paralizaba el trabajo de la lavadora. Los pequeños orificios que permitían que el agua de lavado fuese drenada fuera del tambor de la lavadora eran taponados, rápidamente, por el precipitado gelatinoso. La solución a este problema fue la formulación de nuevos detergentes sintéticos. El primer detergente sintético que apareció fue el Tide, fabricado por Procter and Gamble, en 1947.

Los detergentes sintéticos se basan, hasta la actualidad, en dos componentes principales: 1) el agente tensioactivo, la molécula de jabón que realiza la limpieza, y 2) el soporte, un agente añadido para secuestrar a los iones duros del agua, como Ca^{2+} y Mg^{2+} y $Fe^{2+/3+}$, que de otra forma precipitarían interfiriendo la acción de los agentes tensioactivos. Los soportes originales eran agentes quelantes.

Los soportes más comunes en la década de los cincuenta y en la de los sesenta eran los fosfatos, representados en la Figura 6.5*a* por el trifenilfosfato (TPP)[4], $P_3O_{10}^{5-}$. Como puede observarse el TPP es un agente quelante tridentado. La forma más común del TPP, la sal sódica, no es cara y es capaz de establecer y mantener el pH apropiado para una acción más eficaz de los tensioactivos y es particularmente eficaz para quelar y, por tanto, secuestrar los iones del agua dura.

Pero había un problema con los fosfatos. Como muchos jardineros saben, los fosfatos (así como los carbonatos, nitratos, sales potásicas, magnésicas, etcétera) son nutrientes. Cuando la popularidad de los detergentes con fosfatos

---

[4] TPP. Del inglés *tripolyphosphase*, tripolifosfato.

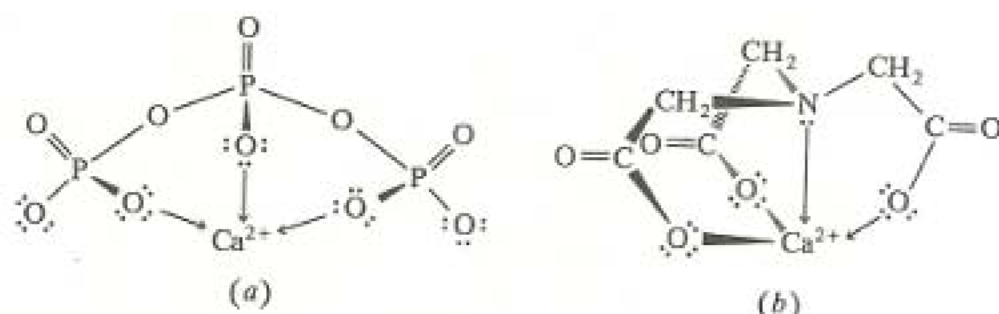


Figura 6.5. Dos soportes de detergentes: (*a*) tripolifosfato (TPP) y (*b*) nitrilotriacetato (NTA). Ambos se muestran complejados con el Ca^{2+}, un ion representativo de aguas duras.

creció, miles de toneladas de fosfatos, no tratados en las plantas potabilizadoras, fueron vertidas a nuestros arroyos, ríos, estanques y lagos. Allí se vio que estos fosfatos eran los responsables de un enorme desarrollo de algas y otras plantas acuáticas (junto con otros muchos y muy variados nutrientes como nitratos, nitritos y amoníaco procedentes de fuentes domésticas e industriales, así como los fosfatos procedentes de la agricultura).

Desde principios de los años sesenta, los detergentes con fosfatos se consideran una de las causas controlables y primarias de la avanzada eutroficación. La *eutroficación* por sí misma es un proceso natural mediante el cual una zona de agua, con el tiempo, se va llenando con plantas acuáticas vivas y se convierte, eventualmente, en una zona pantanosa y, finalmente, en una pradera. Normalmente, este proceso necesita miles de años para realizarse. La *eutroficación avanzada* es una aceleración del proceso natural originada por una sobrefertilización con nutrientes que dan lugar a un crecimiento rápido y excesivo de plantas acuáticas vivas. A causa de su relación con la eutroficación avanzada, el uso de los detergentes con fosfatos fue limitado en algunas áreas e incluso eliminado en otras. Muchos estados promulgaron leyes limitando el contenido en fósforo de los detergentes a un 8,7 por 100, lo que corresponde a un 34 por 100 de tripolifosfato de sodio.

La investigación se dirigió hacia la búsqueda de sustitutos de los fosfatos como soportes de los detergentes. Procter and Gamble desarrolló, con un coste considerable, un nuevo candidato, un agente quelante tetradentado, el ácido nitrilotriacético (H_3NTA). De un modo análogo al descrito para el H_4EDTA, el H_3NTA puede considerarse un derivado del amoníaco en el que los tres átomos de hidrógeno han sido sustituidos por grupos acetilo ($—CH_2COOH$). En la Figura 6.5*b* se muestra el ion resultante, nitrilotriacetato, coordinado a un ion representativo de un agua dura. Es un excelente agente quelante y un buen soporte de detergentes sintéticos. Desafortunadamente, algunos informes iniciales (1970) sugerían que el NTA podía complejar también al mercurio, cadmio y plomo y, de esta forma, transportar a estos cationes permitiéndoles atravesar distintas barreras biológicas (la placenta y la barrera hematoencefálica, por ejemplo) pudiendo originar daños en el feto y a nivel cerebral. A mediados de los años setenta, el NTA se vio también implicado en afecciones renales y cáncer. Hoy día se sabe que estos primeros informes no tenían fundamento. De hecho, en 1980, la Agencia de Protección del Medio Ambiente

informó que no había ninguna razón para regular el uso del NTA en los detergentes. Sin embargo, el daño ya estaba hecho y el NTA no ha llegado a utilizarse en grandes cantidades como soporte de detergentes sintéticos, aunque ha encontrado un amplio uso en otros países como Canadá y Alemania.

¿Qué ha sustituido a los fosfatos en los detergentes sintéticos? Una visión rápida sobre los productos de lavado indica que muchos de ellos utilizan «carbonato sódico suspendido», Na_2CO_3, como soporte. Los carbonatos reaccionan con los iones del agua dura formando un precipitado fino y granular, como se representa en la Ecuación (6.17). Los silicatos también precipitan a estos iones [ver la Ecuación (6.18)] y han encontrado un uso limitado como sustitutos de los fosfatos. Los fosfatos aún se utilizan (aunque limitando la concentración de fósforo a un 8,7 por 100 en muchos estados), particularmente, en cadenas de limpieza industrial y en detergentes para lavavajillas.



$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) \qquad (6.17)$$



$$Ca^{2+}(aq) + SiO_3^{2-}(aq) \longrightarrow CaSiO_3(s) \qquad (6.18)$$

6.5. APLICACIONES DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION EN QUIMICA BIOINORGANICA

La Bioquímica, la química de los sistemas vivos, toma parte de su información del conocimiento de la química inorgánica, en general, y de la química de coordinación, en particular. De hecho, la química bioinorgánica es un campo de la Química, relativamente nuevo e interdisciplinar, en continuo desarrollo. Una de las áreas más productivas, investigada por los químicos bioinorgánicos en los últimos treinta años, es la naturaleza y acción de la hemoglobina en la respiración. Otras incluyen los agentes quelantes con acción terapéutica y los agentes antitumorales de platino.

Respiración

La *respiración*, es el proceso por el que un organismo vivo toma oxígeno y elimina dióxido de carbono. En la mayor parte de los animales se produce por acción de la hemoglobina, una proteína tetrámera con un peso molecular elevado (al menos para un químico inorgánico) de cerca de 64.500 u.

En la Figura 6.6 se muestran dos visiones de la hemoglobina. La primera es una representación global de la molécula entera, difícil de hacer con gran detalle para una molécula de este tamaño. La mayor parte de los cuatro tetrámeros es proteína y no vamos a tratarlo aquí, pero embebidas en estas cadenas de proteína hay cuatro discos planos, denominados grupos *hemo*. La Figura 6.6*b* muestra una visión más detallada de uno de ellos. En cada grupo hemo, cuatro átomos de nitrógeno están coordinados a un catión Fe^{2+} con

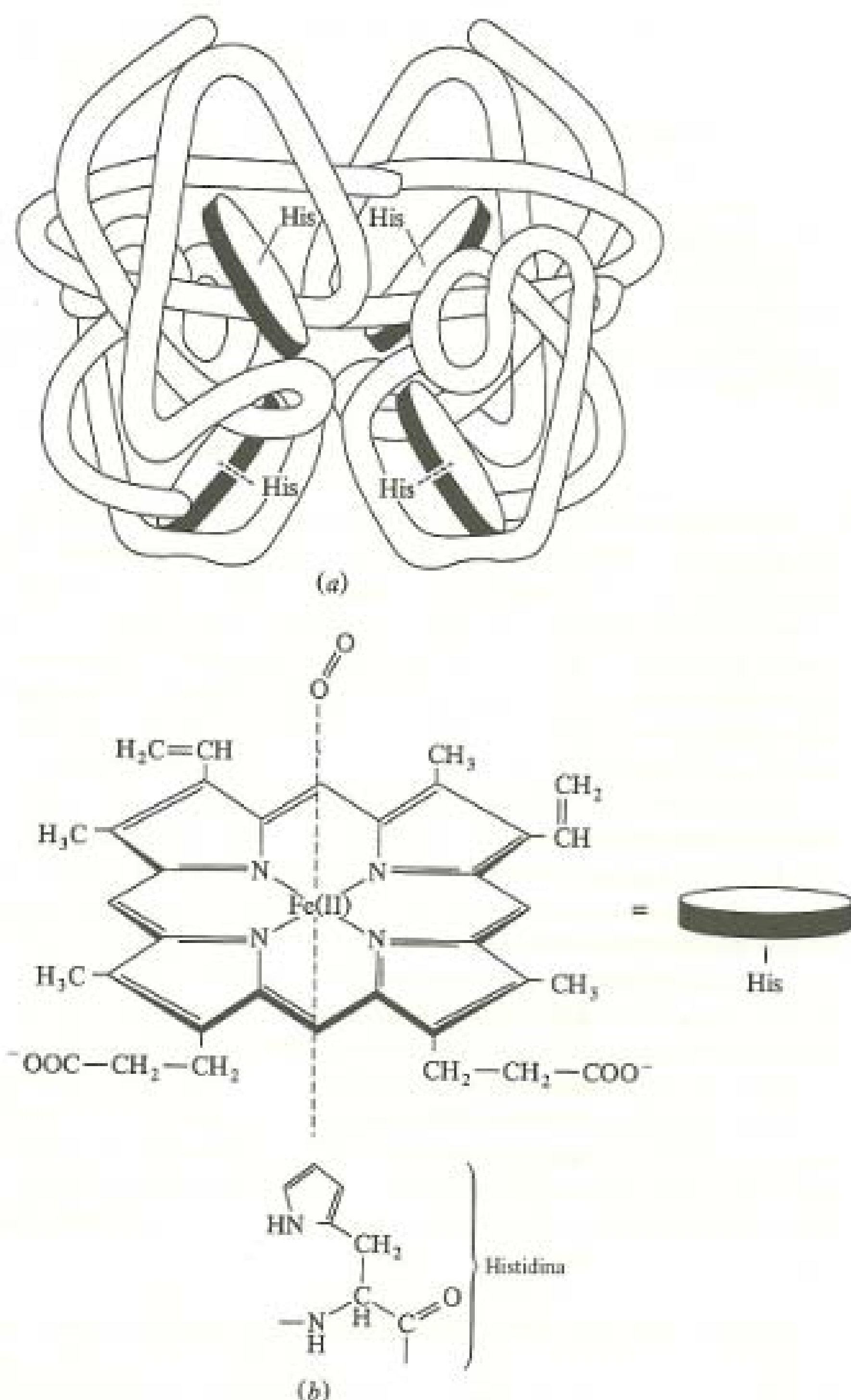


Figura 6.6. Hemoglobina y grupo hemo. (*a*) La hemoglobina es una proteína que contiene cuatro grupos hemo, indicados como discos planos. Las secciones tubulares son parte de la estructura de la proteína, mientras que los grupos histidina se identifican como His. [Ref. 9.] (*b*) El grupo hemo es el complejo que contiene el hierro de la hemoglobina y es el que transporta las moléculas de oxígeno en el proceso de la respiración. Cuatro átomos de nitrógeno del anillo heterocíclico forman una ordenación plano cuadrada en torno al Fe(II), mientras que un grupo histidina (perteneciente a la parte proteica de la hemoglobina) y una molécula de oxígeno están enlazadas al hierro ocupando las posiciones axiales. [Ref. 10.]

una disposición cuadrado plana. Por debajo del catión hierro(II), un grupo histidina, perteneciente a la estructura de la proteína, se une al metal ocupando una quinta posición de coordinación. La sexta posición de coordinación en torno al hierro es capaz de transportar una molécula de oxígeno desde los pulmones, agallas, o desde la piel de un organismo hasta las células que lo necesitan.

En los seres humanos y en la mayor parte de los animales, la hemoglobina se encuentra en la sangre y, de hecho, es la responsable de su color rojo característico. (En las especies sin hemoglobina, la sangre es de diferente color o incolora.) En la Ecuación (6.19) se representa, de un modo excesivamente simplificado, el proceso de la respiración:



$$Hb + O_2(g) \rightleftharpoons HbO_2 \qquad (6.19)$$

En esta ecuación, Hb representa uno de los sitios hemo de la hemoglobina. El oxígeno y la hemoglobina (de color rojo púrpura oscuro) están en equilibrio con HbO_2, la oxihemoglobina (escarlata brillante). Cuando los sitios hemo libres de la sangre encuentran una alta concentración o una alta presión parcial de oxígeno gas en los alveolos (pequeñas bolsas de aire de los pulmones) el equilibrio se desplaza a la derecha. Cuando la oxihemoglobina llega a una célula, en la que la presión parcial de oxígeno es baja, el equilibrio se invierte, se desplaza a la izquierda y el oxígeno es liberado.

Ha habido gran cantidad de discusiones entre los químicos bioinorgánicos durante años sobre cómo se producía el enlace entre la molécula de dioxígeno y el Fe^{2+} del grupo hemo. Como muestra la Figura 6.6*b*, la mayor parte de las evidencias parecen estar a favor de una estructura angular en la que un átomo de oxígeno cede uno de sus pares de electrones al hierro. La capacidad de cada grupo hemo para captar una molécula de oxígeno parece depender de que los otros tres grupos hemo estén coordinados a otras moléculas de oxígeno. Es decir, los cuatro grupos hemo parecen unirse a las moléculas de oxígeno de un modo cooperativo. Cuando un grupo hemo capta un oxígeno, los otros grupos se hacen más receptivos para enlazar un segundo oxígeno. Evidentemente, el enlace con uno de los oxígenos, a través de una serie de pasos no bien conocidos, abre canales haciendo más fácil que otras moléculas de oxígeno lleguen a los otros grupos hemo. Sorprendentemente, cuando uno piensa en ello con detalle, el oxígeno no oxida el Fe^{2+} a Fe^{3+}. Evidentemente, la estructura de la proteína le proporciona protección frente a la oxidación. En ausencia de este revestimiento, el hierro se oxida y no se une al oxígeno. En lugar de unirse al oxígeno, se une a una molécula de agua formando un compuesto de color marrón. (Esta reacción también tiene lugar fuera del organismo y es la responsable del color de la sangre seca y de la carne envejecida.)

Cuando la hemoglobina se expone tanto al oxígeno como al monóxido de carbono gas, se forma preferentemente el complejo con el carbonilo, llamado *carboxihemoglobina*. Esta reacción se refleja en la Ecuación (6.20). La constante de equilibrio para la formación de la carboxihemoglobina es unas doscientas cincuenta veces mayor que la de la formación de oxihemoglobina. El resultado

es que la respiración en presencia de monóxido de carbono impide la llegada de oxígeno a las células y la víctima sufre asfixia.



$$Hb + CO(g) \rightleftharpoons HbCO \qquad (6.20)$$

El ion cianuro, CN^-, isoelectrónico con el monóxido de carbono, también se une al catión hierro del grupo hemo. Sin embargo, en lugar de atacar inicialmente a la hemoglobina interfiere la función de unos compuestos llamados *citocromos.* Los citocromos son de distintos tipos (c, a, a_3, etc.) y están implicados en la reducción del oxígeno molecular a agua, como parte del proceso de respiración celular. Cuando los cationes hierro de los grupos hemo de los citocromos se unen, preferentemente, a los grupos cianuro en lugar de unirse al oxígeno molecular, O_2, la respiración celular (conversión del oxígeno molecular en agua) se detiene instantáneamente.

El cianuro es muy venenoso y puede proceder de muy distintas vías. En el laboratorio de química y en el lugar de trabajo hemos de ser extremadamente cuidadosos al manejar sales de cianuro (como por ejemplo el cianuro de potasio, KCN), o el ácido cianhídrico gaseoso, HCN. Lo mismo puede decirse respecto a la extracción de oro y plata de sus menas o en la fabricación de distintos colorantes (como los mencionados previamente); los cianuros también se utilizan en el refino de ciertos metales y en el plateado, así como para la eliminación del exceso de plata en fotografía y en rayos X. El cianuro de hidrógeno gaseoso se utiliza para fumigar con objeto de eliminar diversas plagas frecuentes en casas, almacenes y bodegas de barcos.

Algunas fuentes de cianuros resultan menos evidentes. Por ejemplo, las semillas de diversos frutos como manzanas, cerezas, melocotones, albaricoques y ciruelas contienen *glicósidos cianogenéticos* que pueden producir cianuro en el proceso digestivo. La dosis letal para un niño es sólo de cinco a veinticinco semillas. Sólo son peligrosas, sin embargo, si las cáscaras que contienen las semillas están rotas. El laetrile, que parece presentar una acción anticancerosa, se fabrica a partir de almendras y contiene una sustancia relacionada con el cianuro. Origina un envenenamiento fatal con cianuro. Finalmente, el pentacianonitrosilferrato(III) de sodio, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, llamado también nitroprusiato sódico, se utiliza para controlar la hipertensión, pero contiene iones cianuro y una sobredosis puede producir un envenenamiento con cianuro.

ntes quelantes con acción terapéutica frente a los metales pesados

¿Qué se debe hacer cuando un niño llega a la sala de emergencias de un hospital con un envenenamiento por plomo o por haber bebido zumo de naranja en recipientes de barro tratados inapropiadamente? Estas y otras emergencias similares ocurren diariamente en todo el mundo. Incluso el plomo se llama a menudo «el veneno de todas partes» porque se distribuye de modo generalizado por los lugares en los que vivimos y en los que trabajamos. (El plomo se encuentra en las pinturas, en la cerámica, en el vidrio, conducciones de agua, en el suelo y vegetación de los bordes de las carreteras, etc.) Los

niveles medios de plomo encontrados en la actualidad en los adultos son diez veces superiores a los encontrados en las momias egipcias. (Ver la Sección 15.3 para mayor información sobre los compuestos de plomo y su toxicología.) Los niños son, particularmente, susceptibles a los múltiples efectos del envenenamiento por plomo: fatiga, temblores, dificultades motoras, disminución del coeficiente intelectual, tiempos de reacción más lentos y disminución de los reflejos oculares. El plomo también es capaz de atravesar la barrera hematoencefálica originando daños cerebrales y defectos en los recién nacidos. En casos severos puede producir un estado de coma y la muerte.

El mecanismo de acción del plomo, y de otros metales pesados, consiste en unirse a distintos aminoácidos que forman parte de las proteínas. Las proteínas son macromoléculas biológicas que controlan una amplia gama de funciones fisiológicas. Algunas contienen grupos sulfuro que pueden actuar como bases de Lewis. La terapia de choque utilizada con más frecuencia es la administración de EDTA. Como vimos en la Sección 6.3, el ácido etilenodiaminotetracético es un excelente agente quelante hexadentado. En efecto, compleja y secuestra a la mayoría de los metales con estado de oxidación +2 y +3, incluido el plomo. Por esta razón, el EDTA no puede utilizarse en un tratamiento prolongado; es un agente que compleja los iones de un modo indiscriminado, y así puede quelar iones vitales como el Mg^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+} y, más importante, el Ca^{2+}. (Para compensar la pérdida de Ca^{2+}, el EDTA se administra en forma de sales de calcio, CaH_2EDTA y $CaNa_2EDTA$.) Además, el EDTA no se puede administrar por vía oral ya que el plomo, en el tracto gastrointestinal, puede ser complejado y así dispersarse por el resto del organismo. Se administra por vía intravenosa o intramuscular. La terapia con EDTA también se utiliza para tratar intoxicaciones con hierro, manganeso, cobre, zinc, berilio y cobalto.

La segunda línea de tratamiento frente al envenenamiento con plomo se realiza con otro agente quelante que es la *penicilamina*. Su estructura se muestra en la Figura 6.7*a*. Es un agente quelante tridentado, pero lo más importante es que contiene un átomo de azufre en su estructura, de modo que el grupo mercapto puede perder un protón y dejar otro par de electrones libre sobre el azufre. La interacción blando-blando entre el par de electrones del azufre y el catión Pb^{2+} hace de la penicilamina un antídoto más específico para el plomo y otros metales pesados que sean ácidos blandos como el oro, bismuto y mercurio. La penicilamina es soluble en agua y puede administrarse por vía oral.

Otro antídoto contra el plomo es el BAL (antilewisita británica). Su estructura se muestra en la Figura 6.7*b*. Se debería llamar, más propiamente, 2,3-dimercapto propanol y sus dos grupos mercapto (—SH), bases blandas, desarrollan su efecto particular sobre los metales con carácter de ácido blando. Se desarrolló, inicialmente, durante la Primera Guerra Mundial como antídoto contra agentes que producían ampollas (y contenían arsénico) como la *lewisita* (así llamada en honor de Winford Lee Lewis, químico americano) y el cloruro de difenil arsénico. Las estructuras de estos compuestos se muestran en la Figura 6.8 (en la Sección 16.1 puede encontrarse más información acerca de los arsenicales). Dado su origen, no es sorprendente que el BAL también sea

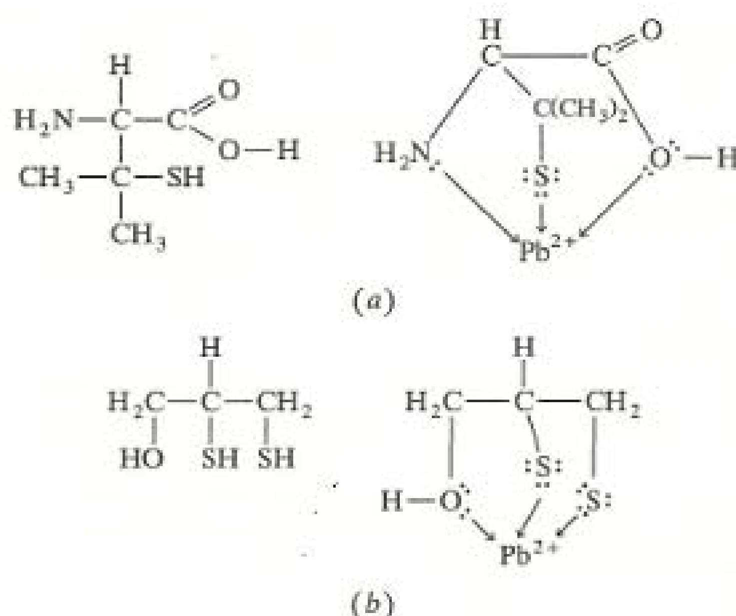


Figura 6.7. Los ligandos libres y los complejos de plomo con (*a*) penicilamina y (*b*) antilewisita británica.

eficaz en el envenenamiento con arsénico, incluso en aquellos casos en los que se haya adquirido una dosis letal. También puede utilizarse en intoxicaciones con oro, pero no puede utilizarse en intoxicaciones con mercurio o bismuto porque los metales quelados pueden distribuirse por todo el organismo. El BAL no es soluble en agua y no se puede administrar por vía oral.

Tanto la penicilamina como el BAL se han utilizado para el tratamiento de la enfermedad de Wilson, desorden metabólico caracterizado por un aumento de cobre en el organismo. Uno de los síntomas claros de esta enfermedad es la aparición de los *anillos de Kayser-Fleischer en la córnea*, unos anillos de color cobre o bronce que aparecen en los ojos de la gente afectada con este mal. El aumento sintomático del cobre se trata con penicilamina. Dado que no se conoce el remedio para la enfermedad de Wilson, estos tratamientos han de mantenerse durante toda la vida del paciente. Para tratar esta enfermedad también se ha utilizado la trietilenotetramina (trien).

El envenenamiento con plomo tiene una larga y mortal historia. Nicander, médico y poeta griego, relató diversos incidentes de plumbismo (envenenamiento con plomo) hace más de veinte siglos. El primer incidente, en la era moderna, sobre los peligros del mercurio tuvo lugar en la Bahía de Minamata, Japón, en 1953. Muchos pescadores y sus familias fueron envenenados directamente con mercurio al comer pescado y marisco que contenía grandes cantidades de mercurio, recientemente vertido por una factoría próxima de policloruro de vinilo. El mercurio en el pescado, sobre todo en el atún, las

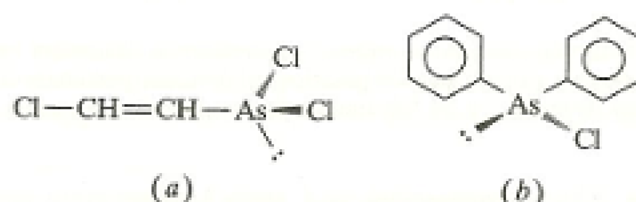


Figura 6.8. Dos agentes arsenicales productores de ampollas: (*a*) lewisita (dicloruro de 2-cloroetenil arsénico y (*b*) tinta invisible (cloruro de difenil arsénico).

agujas y el pez espada, que son la cabeza de la cadena alimentaria acuática, se convirtió pronto en una noticia periodística de carácter sensacionalista. Otra fuente importante de mercurio la constituyen las semillas de trigo que, a menudo, son tratadas con fungicidas de mercurio. Por desgracia, estas semillas de trigo no siempre se tratan de forma adecuada. Cuando llegan a los seres humanos o a las granjas de animales que luego serán consumidos por el hombre, pueden producir resultados trágicos. Otras fuentes de mercurio en el medio ambiente incluyen la minería, los combustibles fósiles, el proceso de elaboración de cloro (ver Sección 18.2), las pinturas, termómetros, explosivos, aparatos eléctricos y baterías.

Los síntomas del envenenamiento incluyen la aparición de temblores, vértigo, pérdida de coordinación, sed, vómitos, diarreas y, finalmente, con elevadas concentraciones, coma, lesiones cerebrales y la muerte. El envenenamiento con mercurio, a veces, produce daños irreversibles, pero en ciertos casos se puede tratar con penicilamina y otros agentes quelantes, que tienen grupos mono y dimercapto, que actúan como bases blandas. En la Figura 6.9 se muestran tres agentes quelantes utilizados para tratar envenenamientos con mercurio y otros metales pesados.

Agentes antitumorales de platino

En 1964, Barnett Rosenberg y sus compañeros estaban intentando valorar el efecto de un campo eléctrico sobre la velocidad de crecimiento en los cultivos de *Escherichia coli* (o *E. coli*). Descubrieron, de una forma accidental, que una pequeña cantidad de platino, de los electrodos que utilizaban, se transformaba en *cis*-diaminodicloro platino(II), $PtCl_2(NH_3)_2$, y éste era responsable de una disminución radical de la velocidad de división celular. A principios de los

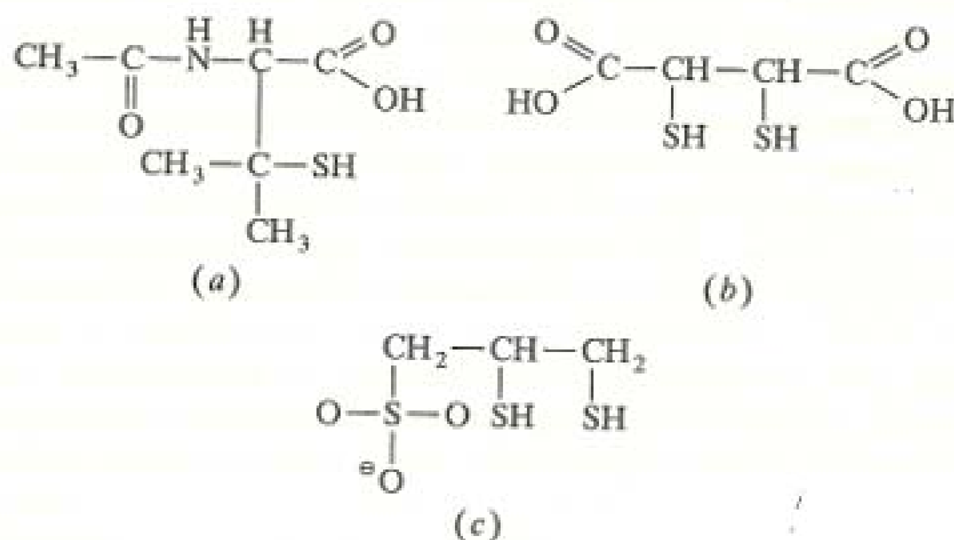


Figura 6.9. Otros tres agentes quelantes, mono y dimercapto, utilizados en el tratamiento de envenenamiento con mercurio y otros metales pesados: (*a*) *N*-acetil-penicilamina (NAPA), (*b*) ácido 2,3-dimercapto succínico (DMSA)[5], y (*c*) 2,3-dimercaptopropano-1-sulfonato (DMPS).

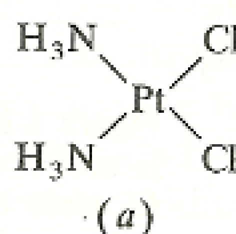
[5] DMSA. Del inglés *2,3-dimercaptosuccinic acid*, ácido 2,3-dimercapto succínico.

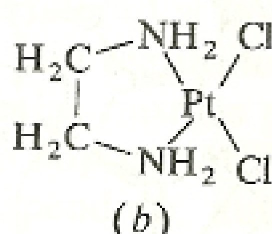
de coordinación, que rápidamente se denominó *cisplatino*, era capaz de detener totalmente el crecimiento de diversos tumores sólidos, particularmente, los asociados con tumores en testículos y ovarios. Estudios adicionales en animales demostraron que tenía actividad frente a una amplia gama de carcinomas. Como la mayor parte de las drogas antitumorales, se vio que el cisplatino producía serios efectos secundarios, siendo el más notable el daño que produce sobre el riñón.

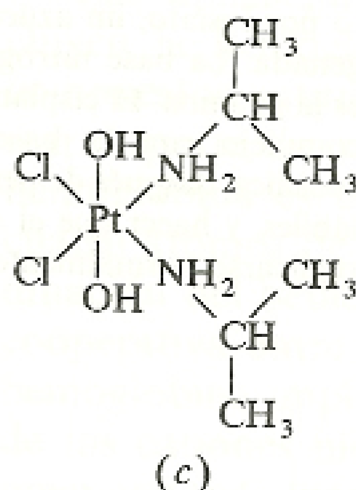
Estos descubrimientos han permitido concentrar el esfuerzo de los investigadores en el mecanismo de acción del cisplatino sobre los tumores. Se espera que estas informaciones sean útiles para permitir hacer modificaciones estructurales que lo hagan más eficaz y menos severo en cuanto a efectos secundarios.

En la Figura 6.10 se muestra el cisplatino y algunos compuestos antitumorales relacionados. Es importante observar que todos ellos son complejos cis. Los correspondientes complejos trans no muestran actividad antitumoral.

El mecanismo de acción de estos compuestos frente a los tumores parece estar relacionado con su capacidad para formar complejos con algunas bases nitrogenadas del ácido desoxirribonucleico (DNA)[6], uno de los soportes básicos moleculares de la vida. De modo específico, cuando el DNA se replica, se desdobla en dos cadenas, cada una de las cuales ha de ser exactamente replicada. (Una cadena simple de DNA está compuesta por una serie de nucleótidos, cada uno de los cuales se compone de un grupo fosfato, un azúcar







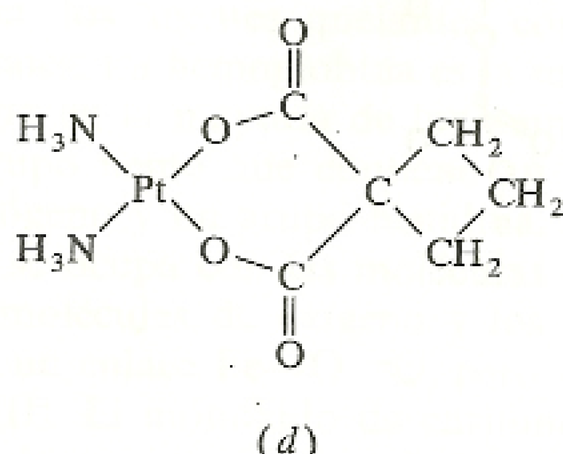


Figura 6.10. Cisplatino y algunos compuestos antitumorales relacionados con él: (*a*) *cis*-amino-dicloro platino(II), cisplatino; (*b*) *cis*-dicloro(etilenodiamin) platino(II); *cis*-dicl…

y una base nitrogenada.) El orden relativo de estos componentes está representado en la Figura 6.11.

En la Figura 6.11 se representa uno de los mecanismos propuestos para la acción del cisplatino y sus derivados. Como vimos en la Sección 5.5, los complejos plano cuadrados de platino tienen ligandos cloruro excepcionalmente lábiles. Estos cloruros pueden ser reemplazados por átomos de nitrógeno y oxígeno pertenecientes a las bases heterocíclicas nitrogenadas del DNA. (Ver pág. 158.) Concretamente, una base que reúne estas condiciones es la guanina. Tanto el oxígeno como uno de los nitrógenos de esta base nitrogenada forman un complejo con el catión platino, y el DNA ya no puede seguir replicándose a partir de este punto. La formación de este complejo supone un error (o mutación) en la replicación del ADN y la destrucción de las células cancerosas. Por razones que no están totalmente esclarecidas, las células cancerosas son incapaces de corregir estos errores suficientemente deprisa, como lo hacen las células normales o sanas.

Los centros de producción e investigación tratan de sintetizar derivados de cisplatino que presenten una buena actividad antitumoral y menos efectos secundarios. Los compuestos que se muestran en la Figura 6.10*c* y *d* son ejemplos de distintos compuestos que están siendo investigados.

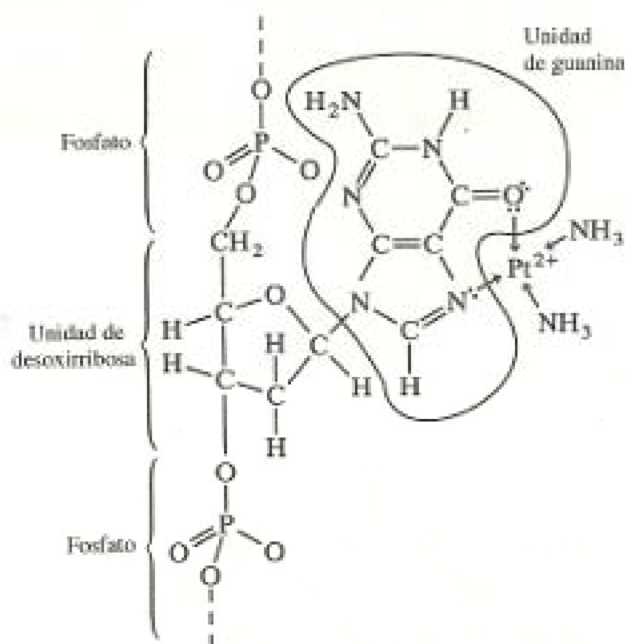


Figura 6.11. Un mecanismo posible para la acción del cisplatino contra los tumores. El ácido desoxirribonucleico (DNA) es un polímero formado por una serie de nucleótidos, cada uno de los cuales está compuesto por fosfato, un azúcar y una base nitrogenada. La base nitrogenada que se indica es la guanina. El cisplatino puede formar un complejo con la base nitrogenada heterocíclica, después de perder sus dos cloruros lábiles, y hacer que el ADN sea incapaz de replicarse normalmente.

RESUMEN

Los compuestos de coordinación tienen una amplia variedad de aplicaciones. Los complejos con ligandos monodentados se utilizan en análisis químico cualitativo, identificación de cobre(II) y hierro(II), colorantes [azul de prusia (o de Turnbull)], separación de oro y plata de sus menas, purificación de níquel y como fijadores en fotografía en blanco y negro.

ideas que ayudan a entender mejor las distintas aplicaciones de los compuestos de coordinación. Los metales (ácidos de Lewis) y los ligandos (bases de Lewis) se pueden clasificar en duros y blandos. El concepto *duro* se refiere a sustancias con nubes electrónicas de pequeño volumen, compactas y difíciles de distorsionar o deformar, mientras que las sustancias *blandas* son voluminosas, difusas y fáciles de deformar, respecto a sus nubes electrónicas. El efecto quelato se refiere a la gran estabilidad que presentan aquellos compuestos de coordinación en los que los ligandos son polidentados. Este efecto puede explicarse de dos modos diferentes, ambos relacionados con los cambios de entropía que se producen al formarse el complejo.

Los métodos analíticos complexométricos se basan en un buen conocimiento de la química de la coordinación. Los métodos complexométricos gravimétricos incluyen la producción, separación y pesada de un compuesto de coordinación e implican, con frecuencia, agentes quelantes polidentados. Dos ejemplos de ello son los análisis de níquel con dimetilglioxima y el de hierro con 8-quinolinol. El mejor ejemplo de valoración complexométrica es la utilización del ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) en la valoración de muchos cationes con carga +2 y +3, en presencia de los indicadores complexométricos adecuados. La especial estabilidad de los complejos M-EDTA permite diferentes aplicaciones de este efecto quelato del ligando hexadentado.

Los detergentes sintéticos están formados por un agente tensioactivo y un soporte. Este último, con frecuencia, es un agente quelante como el ion trifenilfosfato. Su efecto consiste en secuestrar los cationes del agua dura, y así impedir que interfieran con el agente tensioactivo. Los fosfatos, sin embargo, son nutrientes y están considerados como una de las causas principales de eutroficación avanzada. Se han realizado diversas sustituciones del fosfato por otras sustancias que tengan las mismas propiedades, incluido el controvertido nitrilotriacetato (NTA). Un soporte utilizado de forma bastante generalizada es el carbonato sódico suspendido, aunque los fosfatos aún se emplean en muchos productos.

Las aplicaciones bioinorgánicas de los compuestos de coordinación incluyen la hemoglobina, los agentes quelantes con acción terapéutica y los compuestos antitumorales. La hemoglobina es la responsable de la respiración o transporte de oxígeno en la mayoría de los animales. La zona activa de la hemoglobina es un grupo hemo que contiene un catión Fe^{2+} coordinado a cuatro átomos de nitrógeno y un grupo histidina. La sexta posición de coordinación del octaedro se ocupa con las moléculas de oxígeno. La interacción cooperativa entre las moléculas de oxígeno y los cuatro grupos hemo de la hemoglobina implican un enlace Fe—O=O, pero sin producirse la oxidación de los cationes hierro(II). El monóxido de carbono y los aniones cianuro se unen con más fuerza a los cationes hierro de los grupos hemo de la hemoglobina y de diversos citocromos, respectivamente, que el oxígeno, por lo que son compuestos extremadamente peligrosos.

tratarse con agentes quelantes como el EDTA, la penicilamina y la antilewisita británica (BAL). El EDTA es un agente quelante no selectivo y debe sustituirse rápidamente por la penicilamina y/o el BAL, que contienen azufre, base blanda, lo que les permite ser más selectivos frente a los cationes de metales pesados. La enfermedad de Wilson y el envenenamiento con mercurio también se tratan con distintos agentes quelantes terapéuticos.

Hace casi treinta años, se descubrió que el cisplatino, un compuesto de coordinación plano cuadrado de platino(II), era un efectivo agente antitumoral. Evidentemente, forma complejos con algunas de las bases nitrogenadas del DNA, produciendo mutaciones durante la replicación de las células cancerosas. En la actualidad se están desarrollando derivados del cisplatino que presentan acción antitumoral pero con menos efectos secundarios.

OBLEMAS

6.1. Explica, de una forma concisa, en términos de las configuraciones electrónicas y de la teoría del campo cristalino, ¿por qué el complejo diamino plata(I) es incoloro y el tetramino cobre(II) es coloreado?

6.2. Comenta, brevemente, los colores de las soluciones acuosas de los iones $Au(CN)_2^-$ y $Ag(CN)_2^-$. Justifica tu respuesta.

***6.3.** El método de Liebig para la determinación de cianuro se basa en una valoración con una solución acuosa de nitrato de plata como reactivo. Explica cuál es el fundamento de este método incluyendo una ecuación química como parte de la respuesta.

6.4. Identifica qué sustancias se oxidan y cuáles se reducen cuando se utilizan complejos cianurados para separar el oro de sus menas.

6.5. Dados tus conocimientos sobre la dependencia de la temperatura en el proceso Mond, ¿la formación del tetracarbonilo de níquel a partir de níquel y monóxido de carbono es un proceso endotérmico o exotérmico? Justifica brevemente tu respuesta.

6.6. Razona, en un breve párrafo, por qué las fuerzas iónicas son más importantes en las interacciones ácido-base-duro-duro que en las blando-blando.

6.7. Razona, en un breve párrafo, por qué las fuerzas de London son más importantes en las interacciones ácido-base-blando-blando que en las duro-duro.

6.8. Razona, brevemente, por qué se forman los complejos *S*-tiocianato con metales como el mercurio mientras que con cobalto se forman del tipo *N*-tiocianato.

6.9. La constante de equilibrio total para la reacción de hexacuo hierro(II) con dos moles de acetato para formar diacetatotetracuo hierro(II) tiene un valor de ciento veinte, mientras que para la reacción con un mol de malonato, $^-OOCCH_2COO^-$, es de seiscientos treinta. Escribe las ecuaciones correspondientes a ambas reacciones y razona la diferencia en los valores de las constantes de equilibrio.

6.10. La constante de equilibrio total para la reacción de hexacuo cobalto(II) con dos moles de acetato para formar el diacetatotetracuo cobalto(II) tiene un valor de ochenta, mientras que la reacción con un mol de oxalato, $^-OOCCOO^-$, es del orden de $5{,}0 \times 10^4$. Escribe las ecuaciones correspondientes a ambas reacciones y razona la diferencia en los valores de las constantes de equilibrio.

6.11. Razona, brevemente, el hecho de que los complejos de acetona, $CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3$, no sean particularmente estables mientras que los de acetilacetonato sí lo son.

***6.12.** La constante de equilibrio para la reacción de hexacuo cobalto(II) con dos moles de malonato, $^-OOCCH_2COO^-$, es aproximadamente de $5{,}0 \times 10^3$. Utiliza este valor y la información dada en el Problema 6.10 para decidir cuál de los dos complejos de Co^{2+} es más estable. Dibuja las posibles estructuras de los complejos resultantes. ¿Tu respuesta te permite deducir alguna conclusión sobre la estabilidad relativa de los anillos quelato de cinco o seis miembros en este caso?

6.13. Utilizando la información contenida en este capítulo, determina la constante de equilibrio para la siguiente reacción:



$$[Ni(NH_3)_6]^{2+}(aq) + 3en(aq) \longrightarrow [Ni(en)_3]^{2+}(aq) + 6NH_3(aq)$$

¿Es la reacción favorable termodinámicamente? Justifica tu respuesta.

6.14. Utilizando los datos del Problema 6.10, determina la constante de equilibrio de la siguiente reacción:



$$[Co(CH_3COO)_2(H_2O)_4] + C_2O_4^{2-} \longrightarrow [Co(H_2O)_4(C_2O_4] + 2CH_3COO^-$$

¿Es la reacción favorable termodinámicamente? Justifica tu respuesta.

6.15. Una muestra de 0,3456 g de un mineral de níquel produce 0,7815 g de $Ni(dmgH)_2$ en una valoración gravimétrica. Determina el porcentaje de níquel de la muestra.

6.16. Un mineral de aluminio contiene un 24 por 100 de aluminio, aproximadamente. ¿Qué masa de mineral, en gramos, debe tratarse con 8-quinolinol para producir 0,50 g de precipitado?

6.17. Una muestra de 0,2 g que contiene calcio, se valora con una solución de EDTA 0,04672 *M*. Si se requieren 23,94 ml de solución para alcanzar el punto de equivalencia, en presencia de un indicador complexométrico, determina el porcentaje de calcio de la muestra.

6.18. Una solución acuosa que contenga Pb^{2+} y Cd^{2+} se puede valorar utilizando EDTA. Si se añade un exceso de cianuro a la solución, el cadmio queda enmascarado debido a la formación de un complejo. Supón que se valoran 20 ml de una solución que contiene sólo plomo y cadmio con una solución de EDTA 0,02 *M*, siendo necesarios 45,94 ml de esta última para alcanzar el punto de equivalencia. Si se añade un exceso de cianuro, sólo son necesarios 34,87 ml del mismo EDTA para alcanzar el punto de equivalencia. Calcula las concentraciones molares de plomo y cadmio en la solución inicial.

6.19. Una muestra de 0,2005 g de un mineral de cobre se disuelve y se diluye en un matraz aforado hasta 100 ml. Posteriormente, se valoran 10 ml de esta disolución con una solución de trien 0,01 *M*. Calcula el porcentaje de cobre de la muestra original, sabiendo que se necesitan 22,75 ml de la solución de trien en la valoración.

6.20. Se necesitan 43,28 ml de una solución de 1,10-fenantrolina 0,1 *M* para valorar una solución acuosa de Fe^{3+}. ¿Cuántos gramos de hierro hay en dicha solución?

6.21. Comprueba que el límite de un 8,7 por 100 en peso de fósforo en un detergente se corresponde con un 34 por 100 de tripolifosfato de sodio, $Na_5P_3O_{10}$.

6.22. El pirofosfato de sodio, $Na_4[O_3POPO_3]$, actúa como un agente secuestrante que evita el oscurecimiento cuando se calientan patatas en conserva. El oscurecimiento se debe a la formación de un complejo de hierro. Dibuja un diagrama en el que se muestre la naturaleza de este complejo. Asume una relación 1:1, Fe-pirofosfato.

6.23. Explica a un estudiante de economía, que presta gran atención a tu clase de química, por qué los fosfatos han sido un componente importante en los detergentes sintéticos. Deben tomarse las debidas precauciones para comprobar que la explicación se hace personalizada.

6.24. La sal pentasódica del ácido dietilenotriaminopentacético se puede utilizar para complejar los iones de las aguas duras y otros iones de metales pesados. Dibuja la fórmula estructural de este ligando polidentado. ¿Es de esperar que se utilicen totalmente todos los posibles grupos complejantes de esta molécula cuando interacciona con los iones citados?

6.25. Explica a un estudiante de biológicas que comienza sus estudios en química por qué la sangre humana es de dos colores: rojo oscuro cuando vuelve a los pulmones y rojo claro cuando sale de los pulmones al corazón. Deben tomarse las debidas precauciones para comprobar que la explicación se hace personalizada.

6.26. El nitroprusiato sódico, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, se utiliza para controlar la hipertensión sanguínea. Este compuesto libera CN^- después de su administración. Explica a un médico que ha olvidado todos sus conocimientos de química, por qué este hecho puede ser un serio problema.

***6.27.** Cuando una molécula de oxígeno se une a la hemoglobina hay una clara evidencia de que el hierro(II) cambia de un estado d^6 de bajo espín a un estado de alto espín. ¿Cómo afecta este hecho al tamaño del catión hierro y a su capacidad para entrar en el lugar plano cuadrado del grupo hemo? Hay evidencias de que este cambio de tamaño es el que inicia la interacción cooperativa entre los cuatro grupos hemo de la proteína.

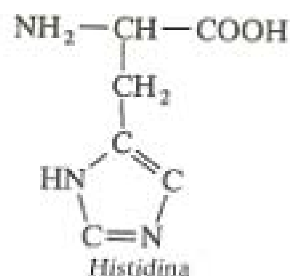
6.28. El dietilenotetraminopentacetato se ha administrado, por vía oral, a ratas y se ha observado un aumento significativo en la excreción urinaria de manganeso. Dibuja la estructura de este agente quelante y comenta su modo de acción.

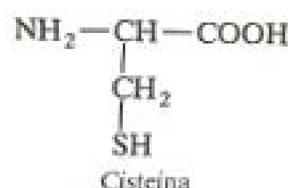
6.29. El plomo se encuentra en la naturaleza con más frecuencia como sulfuro que como óxido. Razona este hecho.

6.30. La palabra *mercaptano*, de la que deriva la expresión «grupo mercapto», (—SH), procede del latín y significa «captador de mercurio». El mercurio se encuentra con frecuencia asociado a grupos que contienen azufre. Razona este hecho brevemente.

6.31. De los compuestos EDTA, penicilamina y BAL, ¿cuáles son ópticamente activos? Razona tu respuesta.

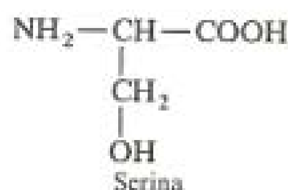
6.32. La histidina y la cisteina se utilizan contra las intoxicaciones con cobalto. Basándote en sus estructuras, que se indican a continuación, razona este hecho.

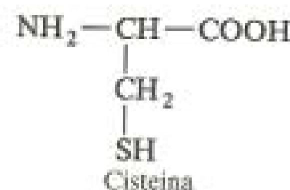




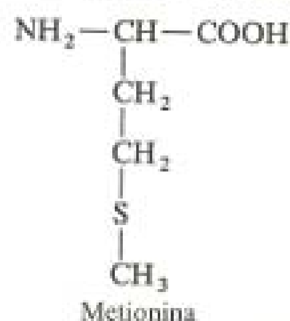
6.33. Entre la histidina y la cisteina (ver sus estructuras en el Problema 6.32), ¿cuál de las dos será un mejor antídoto contra los metales pesados?

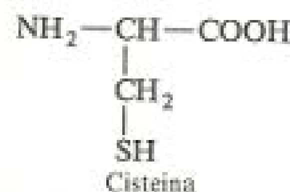
6.34. A continuación se muestran las estructuras de la serina y cisteina, ¿cuál de estos aminoácidos será mejor antídoto contra los metales pesados? Razona tu respuesta.





6.35. A continuación se muestran las estructuras de la metionina y la cisteina, ¿cuál de estos dos aminoácidos será mejor antídoto contra los metales pesados?





6.36. Explica a un adulto que presta atención a tu clase de química por qué el cisplatino es activo como antitumoral pero su correspondiente derivado trans no lo es. Deben tomarse las debidas precauciones para comprobar que la explicación se hace personalizada.

PARTE B

QUIMICA DEL ESTADO SOLIDO

En esta sección independiente se presenta la química del estado sólido a lo largo de los dos capítulos siguientes. Los títulos de estos capítulos se indican a continuación.

CAPITULO

7

ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL ESTADO SOLIDO

Como ya señalamos en el Capítulo 1, el dominio de la química inorgánica se expandió considerablemente a principios del siglo XX cuando se descubrió que la difracción de rayos X podía proporcionar información detallada sobre la estructura de los sólidos. Al mismo tiempo que iban apareciendo las complejidades del estado cristalino, la base teórica que describe las fuerzas que mantienen unidas dichas estructuras se iba concibiendo, probando y refinando. Estos dos capítulos exponen una parte de lo que se conoce sobre los aspectos estructurales y energéticos en la química inorgánica del estado sólido.

Los sólidos normalmente están compuestos por átomos, moléculas o iones colocados conforme a un modelo rígido y geométricamente repetido de partículas conocido como *red cristalina*. Antes de fijarnos en la variedad de redes cristalinas, vamos a comenzar este capítulo con una revisión del tipo de cristales en función de la naturaleza de las fuerzas que unen las partículas.

7.1. TIPOS DE CRISTALES

Los cristales se suelen clasificar por el tipo de interacciones que existen entre los átomos, moléculas o iones que los forman. Estas interacciones incluyen tanto los enlaces iónico, metálico y covalente, como las fuerzas intermoleculares, tales como los enlaces de hidrógeno, las fuerzas dipolo-dipolo y las fuerzas de van der Waals.

Cristales iónicos

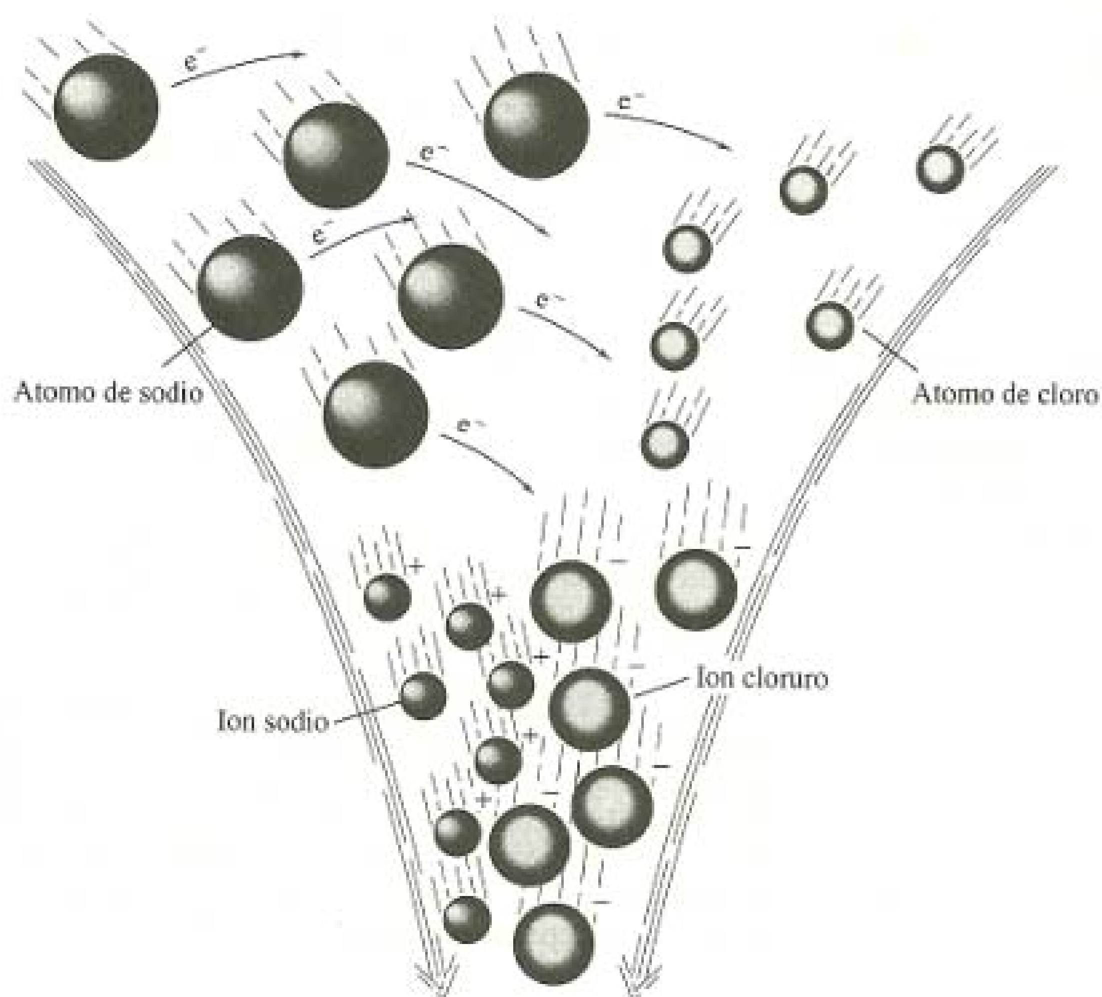
Por la química general sabemos que cuando se combinan dos elementos, uno de ellos un metal con una baja energía de ionización y el otro un no-metal con una afinidad electrónica muy exotérmica, los electrones se transfieren para formar aniones y cationes. Estos iones se mantienen unidos por unas fuerzas no-direccionales y electrostáticas conocidas como *enlaces iónicos.* La Figura 7.1 ilustra una imagen hipotética de la formación del cloruro de sodio, NaCl, a partir de sus átomos constituyentes; posiblemente éste sea el ejemplo más frecuente de cristal iónico. Cogiendo cualquier catión de sodio al azar, fíjate cómo el anión cloruro puede aproximarse desde cualquier dirección, lo que significa que no hay ninguna dirección particular en la que la interacción catión-anión sea más fuerte. Expresado de otra forma, el anión puede dirigirse hacia el catión desde cualquier dirección o punto del espacio y experimentar la misma fuerza electrostática. Por esto decimos que el enlace iónico es *no-direccional.* Como veremos más tarde, la distribución de los aniones alrededor del catión no viene determinada por una dirección preferida necesaria para que la interacción iónica sea máxima, sino más bien por las cargas y tamaños relativos de los cationes y los iones. Algunos ejemplos de compuestos que forman cristales iónicos son el cloruro de cesio (CsCl), el fluoruro de calcio (CaF_2), el nitrato de potasio (KNO_3), y el cloruro de amonio (NH_4Cl).

Cristales metálicos

Los metales, esos elementos situados generalmente en el lado izquierdo de la tabla periódica, forman cristales en los que cada átomo se ha ionizado para formar un catión (cuya carga dependerá de su configuración electrónica) y el número de electrones correspondiente. Los cationes forman una red cristalina que se mantiene unida por un «mar de electrones», a veces llamados *mar de Fermi.* Los electrones de este mar no están asociados con un catión en particular, sino por el contrario son libres de vagar por toda la red de cationes. Dada la descripción anterior, podemos definir un *cristal metálico* como una red de cationes unidos entre sí por un mar de electrones libres. La Figura 7.2 nos muestra una representación general bidimensional de dicho cristal. Fíjate que la analogía del mar nos permite dar la idea de los electrones flotando de un lado a otro de la red. Esto es, supón que modelamos un metal (el cobre es un buen ejemplo) en forma de cable. Si ponemos los electrones en un extremo del cable, podemos imaginar cómo se irán golpeando por toda la red de cationes hasta que algunos de ellos alcancen el otro extremo. El resultado de este fluir de electrones es la conductividad eléctrica, una de las propiedades más características de los metales.

Cristales covalentes

Un *cristal covalente* está compuesto por átomos o grupos de átomos organizados en una red cristalina que se mantiene unida por una red de enlaces covalentes.



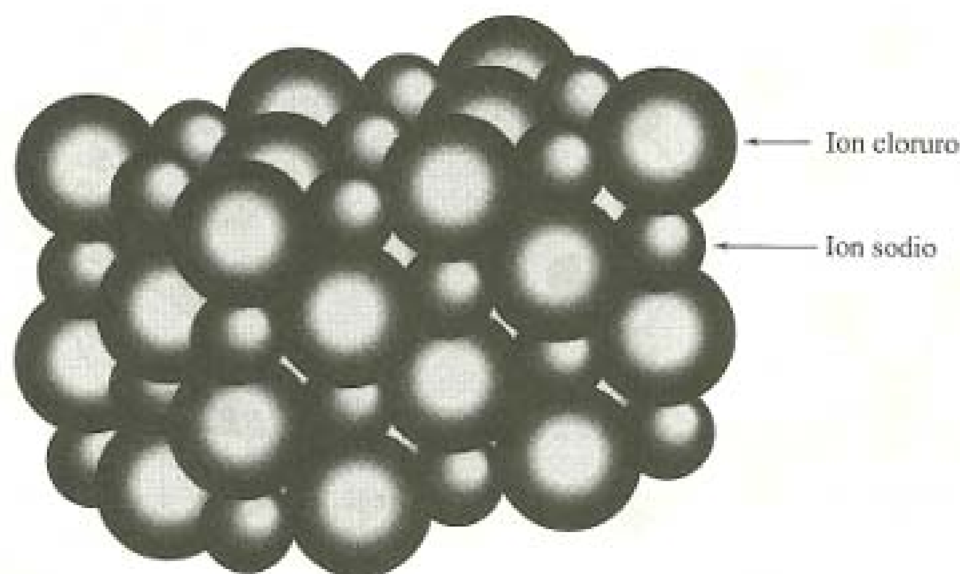




Figura 7.1. En una imagen hipotética de la formación del cloruro de sodio, los elementos constituyentes se combinan, los electrones se transfieren, y se forman los enlaces iónicos entre los iones sodio y cloruro. [Ref. 11.]

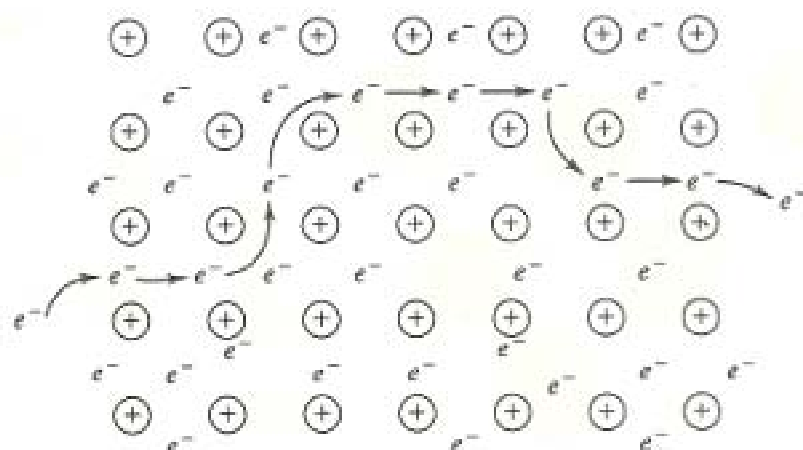


Figura 7.2. Conductividad eléctrica en una red metálica. La red de cationes se mantiene unida por un «mar» de electrones. El electrón entra por la izquierda y va chocando con otros electrones por la red hasta que emerge por la parte derecha. [Adaptado de la Ref. 12.]

Los *enlaces covalentes* (el resultado de compartir uno o más pares de electrones en una región del espacio donde se ha producido un solapamiento de orbitales entre dos o tal vez más átomos) son interacciones direccionales, opuestas a las de los enlaces iónico y metálico que son no-direccionales. Un buen ejemplo de un cristral covalente es el diamante, mostrado en la Figura 7.3. Fíjate que cada átomo de carbono presenta una hibridación sp^3 y que para maximizar el solapamiento de estos orbitales

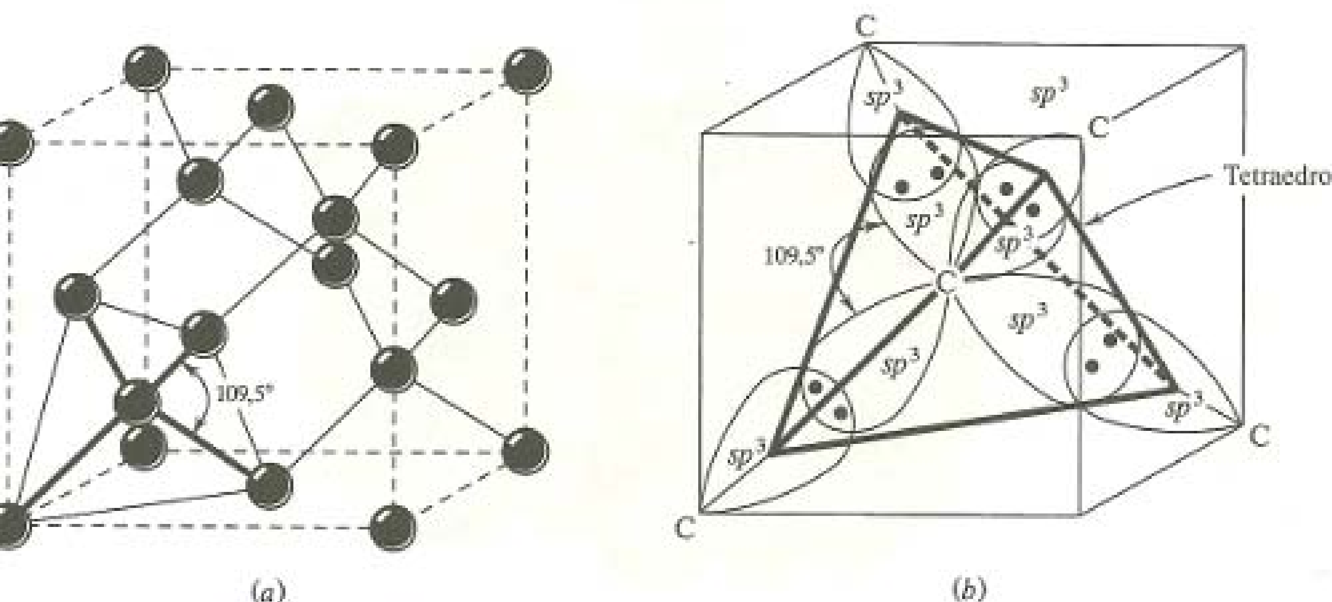


Figura 7.3. Estructura del diamante como ejemplo de cristal covalente en el cual los enlaces covalentes direccionales se forman entre átomos individuales. (*a*) Fragmento de la red en el que se remarca un átomo de carbono formando un tetraedro junto a otros cuatro átomos de carbono. [Ref. 13.] (*b*) Cada carbono tiene una hibridación sp^3, y el solapamiento de estos orbitales híbridos se maximiza manteniendo los ángulos de enlace C—C—C de 109,5°. [Adaptado de la Ref. 12.]

híbridos se necesita un ángulo de enlace C—C—C de 109,5°. Estas interacciones son direccionales por naturaleza. Otros compuestos que forman cristales covalentes son el dióxido de silicio (SiO_2), el grafito, el silicio elemental (Si) y el nitruro de boro (BN).

Cristales atómico-moleculares

Cuando los átomos o moléculas de una red cristalina se mantienen unidos por fuerzas intermoleculares relativamente débiles tales como (en orden creciente de fuerza) las fuerzas de dispersión de London, las fuerzas dipolo-dipolo, o los enlaces de hidrógeno, resulta un *cristal atómico o molecular*. Quizás quieras volver atrás y revisar en tu curso de química general estas fuerzas. Los enlaces de hidrógeno, particularmente cuando se producen en el agua, se recogen en el Capítulo 11. Las fuerzas intermoleculares pueden ser no-direccionales, como en el caso de los cristales de argón (Figura 7.4*a*), o direccionales, como en el caso del hielo (Figura 7.4*b*). En el último caso, el ángulo H—O---H es de 109,5°, un ángulo determinado por la geometría de las moléculas individuales de agua. Otros compuestos que forman cristales atómico-moleculares son el hielo seco (CO_2) y las formas sólidas del metano (CH_4), cloruro de hidrógeno (HCl), y el fósforo (P_4).

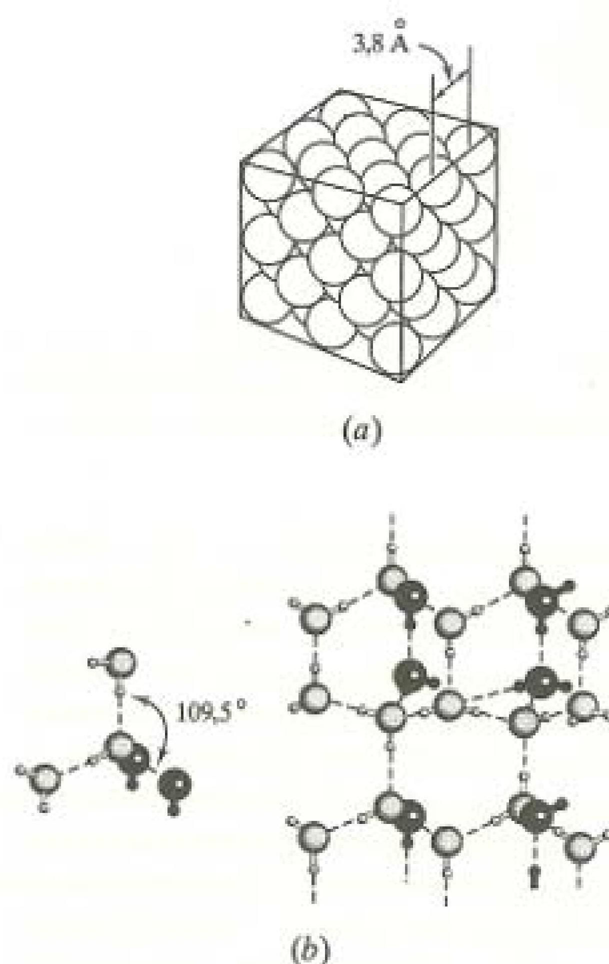


Figura 7.4. Dos ejemplos de cristales atómico-moleculares. (*a*) Atomos de argón que se mantienen unidos por las fuerzas intermoleculares no-direccionales de dispersión de London. [Referencia 12.] (*b*) Moléculas de agua que se mantienen unidas por enlaces direccionales de hidrógeno. Debido a la estructura de la molécula individual de agua, el ángulo de enlace H—O---H más efectivo es de 109,5°. [Referencia 14.]

7.2. REDES CRISTALINAS DEL TIPO A

Redes espaciales y celdas unidad

Independientemente de la naturaleza de las fuerzas implicadas, una red cristalina puede describirse utilizando los conceptos siguientes. Una red espacial es un modelo de puntos que describe la organización de los iones, átomos, o moléculas en una red cristalina. Una celda unidad es la fracción microscópica más pequeña y cómoda de una red espacial que: 1) cuando se mueve una distancia proporcional a ella misma en varias direcciones genera la red espacial entera, y 2) refleja lo mejor posible la forma geométrica o simetría del cristal macroscópico. Antes de analizar una variedad de ejemplos tridimensionales de redes espaciales o celdas unidad, vamos a considerar la porción bidimensional más simple de una red espacial que se muestra en la Figura 7.5.

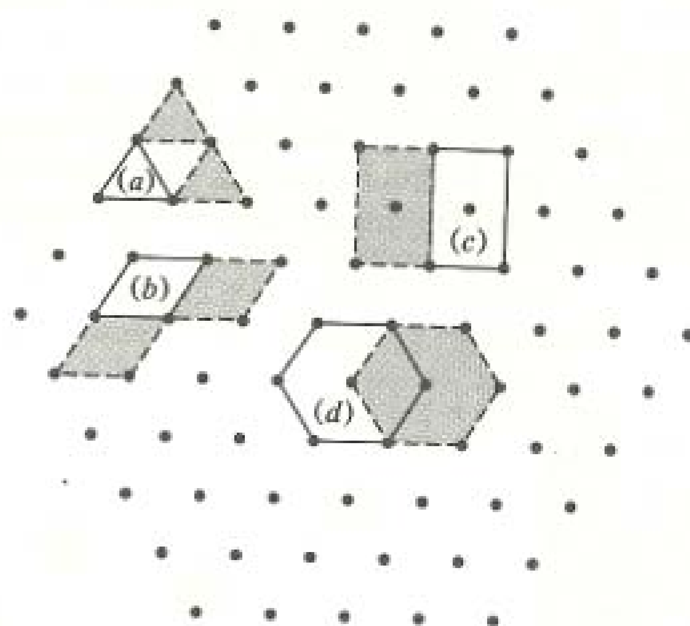


Figura 7.5. Porción de red espacial bidimensional hexagonal que muestra cuatro posibles celdas unidad: (*a*) un triángulo equilátero que no genera la red entera; (*b*) un rombo y (*c*) un rectángulo que genera la red pero que no refleja la simetría total del cristal macroscópico; y (*d*) un hexágono que es la celda unidad elegida.

Fíjate en que no sabemos lo que representan los puntos en esta red o el tipo de interacción que existe entre ellos. Además, debemos asumir que estos puntos representan un cristal que contiene un mol, es decir, un número de Avogadro ($6{,}02 \times 10^{23}$) de átomos, moléculas o iones. En otras palabras, estos puntos se extienden bidimensionalmente tanto como la mente pueda imaginar. Nuestra tarea consiste en describir esta red espacial entera en términos de una simple celda unidad. ¿Qué formas geométricas debemos considerar para esta celda? Vamos a empezar con el triángulo equilátero marcado (*a*) en la figura. ¿Es una celda unidad? Cuando lo movemos una distancia igual a sus mismas dimensiones en diferentes direcciones,

espacial entera? No, no podemos, porque la mitad de la red espacial (los triángulos equiláteros invertidos) no ha sido tenida en cuenta. Este triángulo no es una celda unidad.

Consideremos el rombo marcado (*b*). ¿Será una celda unidad? Será un candidato mejor que el triángulo, ya que todo el espacio queda explicado cuando se mueve. ¿Qué hay del rectángulo (*c*)? Otra vez genera la red entera. Fíjate, sin embargo, que ni el rombo ni el rectángulo reflejan la forma total o simetría de la red espacial, o al menos la sección de red representada en la figura. Finalmente, mira el hexágono marcado (*d*). Fíjate cómo sumando para generar la red espacial completa, su forma es la que más refleja el total de la forma de la red. El hexágono es, por tanto, la mejor celda unidad para esta red espacial. (Nota que no importa que las celdas unidad hexagonales se solapen unas con otras.)

Redes de tipo A

Las redes de tipo A son aquellas en las cuales todos los átomos, iones o moléculas de un cristal son del mismo tipo y tamaño, «tipo A». Analizaremos muchas de las varias redes que son posibles de este tipo, el más simple. Pero antes, sin embargo, deberíamos considerar brevemente una importante simplificación. Resulta conveniente representar las partículas de un cristal como esferas sólidas. Por supuesto, sabemos que los átomos, iones y moléculas no son esferas sólidas. Los átomos y los iones simples son nubes de electrones con un núcleo en el centro. En las moléculas se solapan nubes de electrones que mantienen un cierto número de núcleos juntos. Sin embargo, utilizar el modelo de esferas para representar dichas entidades funciona muy bien, aunque más adelante necesitaremos señalar dónde empieza a fallar este modelo. Con la simplificación de las esferas sólidas en mente, podemos proceder a buscar varias posibilidades de redes de tipo A. Vamos a empezar con el caso más fácil de visualizar, la red cúbica simple, y a continuación aumentaremos la complejidad.

Una visualización de una red cúbica simple empieza con la capa de esferas sólidas que se muestra en la Figura 7.6*a*. Nota que todas las esferas están en contacto unas con otras formando ángulos rectos, y que cada esfera tiene cuatro *vecinos inmediatos*, átomos que tocan una esfera dada. Definimos el *número de coordinación* como el número de vecinos inmediatos. En nuestro caso el número de coordinación es 4. La Figura 7.6*b* muestra una porción de red espacial bidimensional correspondiente al mismo ejemplo. Ambas representaciones ilustran una celda unidad (un cuadrado) para esta capa. Nota que la celda unidad conecta los centros de cuatro esferas y que sólo una cuarta parte de cada esfera está contenida en la celda unidad. Resulta que el número de esferas completas en la celda unidad es 1 ($= 4 \times \frac{1}{4}$). Otra forma de visualizar esta situación es darse cuenta de que la esfera sombreada está en cuatro celdas unidad diferentes (las otras tres se muestran con líneas a trazos) y por esto sólo puede haber una cuarta parte en la celda unidad original.

Si colocamos otra capa de esferas di
mos una *red cúbica simple.* La Figura
la cual ilustra que el número de coord
celda unidad es ahora un cubo que co
Figura 7.7*b* nos enseña un primer plano
sólo una octava parte de la celda unida
de la correspondiente red espacial. Not
celdas unidad (las otras siete están ma
sólo puede estar una octava parte e
argumentos anteriores tenemos que el n
unidad es 1 ($= 8 \times \frac{1}{8}$).

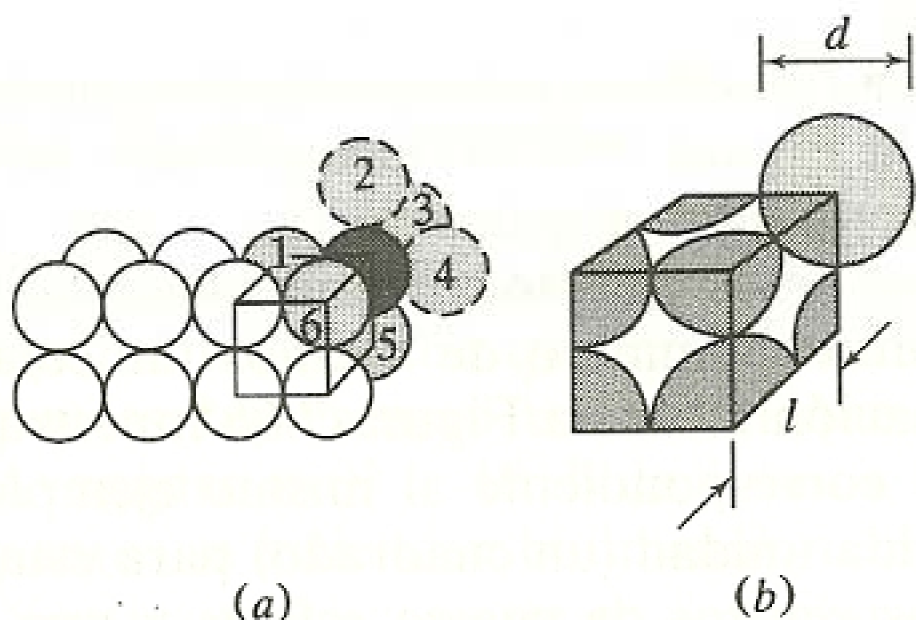


Figura 7.7. Red cúbica simple. (*a*) La celda uni
esfera sombreada tiene un número de coordina
esfera sombreada tiene un octavo dentro de la
muestra que el punto destacado está en ocho c
de los cubos). (*d*) La celda unidad original se m
restantes celdas unidad se indican con líneas dis

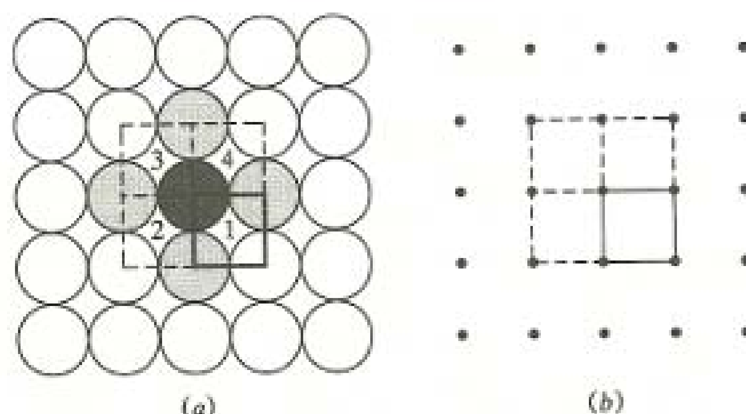


Figura 7.6. Capa de una red cúbica simple. (*a*) Capa de esferas en la que una esfera dada (sombreada) tiene cuatro vecinos inmediatos (ligeramente sombreados) y un número de coordinación de 4. La celda unidad cuadrada (líneas continuas que conectan los centros de cuatro esferas) contiene un cuarto de cada una de las cuatro esferas y, por tanto, un total de 1 ($=4 \times \frac{1}{4}$) esfera. La esfera dada está en cuatro celdas unidades diferentes (numeradas). (*b*) Porción de la red espacial para la capa y su correspondiente celda unidad. Otras tres celdas unidad se muestran con líneas discontinuas.

Si colocamos otra capa de esferas directamente encima de la primera, tenemos una *red cúbica simple*. La Figura 7.7*a* muestra una porción de esta red, la cual ilustra que el número de coordinación de cada esfera es ahora 6. La celda unidad es ahora un cubo que conecta los centros de ocho esferas. La Figura 7.7*b* nos enseña un primer plano de una esfera dada que ilustra que es sólo una octava parte de la celda unidad. La Figura 7.7*c* muestra una porción de la correspondiente red espacial. Nota que el punto destacado está en ocho celdas unidad (las otras siete están marcadas con líneas de trazos) y por eso sólo puede estar una octava parte en la celda unidad dada. De los dos argumentos anteriores tenemos que el número completo de esferas en la celda unidad es 1 ($= 8 \times \frac{1}{8}$).

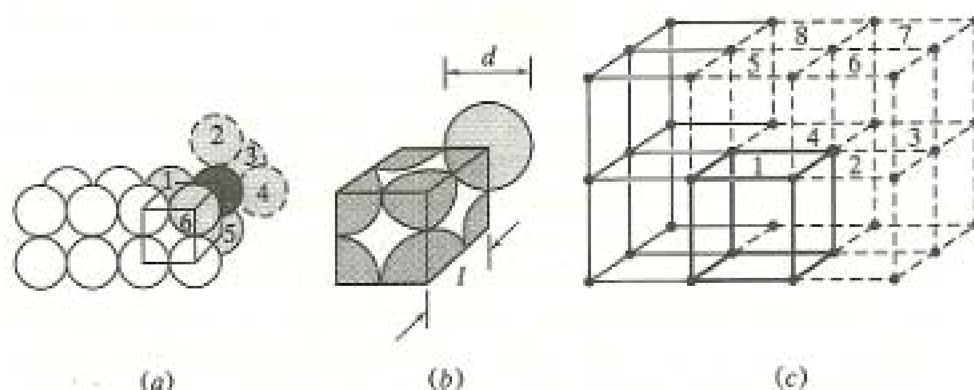


Figura 7.7. Red cúbica simple. (*a*) La celda unidad de la red se indica con líneas continuas. La esfera sombreada tiene un número de coordinación de 6. (*b*) Primer plano que muestra que la esfera sombreada tiene un octavo dentro de la celda unidad. (*c*) Porción de la red espacial que muestra que el punto destacado está en ocho celdas unidad (numeradas en las caras superiores de los cubos). (*d*) La celda unidad original se muestra con líneas remarcadas en negro; las siete restantes celdas unidad se indican con líneas discontinuas.

Llegado a este punto hay otros tres aspectos de la red cúbica simple que podemos discutir: las dimensiones de la celda unidad, la fracción de espacio ocupado por las esferas y la densidad. Primero, nota en la Figura 7.7*b* que las esferas se tocan unas a otras a lo largo de la arista de la celda unidad. Si l es la arista de la celda y d el diámetro de la esfera, resulta que $l = d$. Segundo, podemos calcular la fracción de celda unidad ocupada por las esferas. Como la celda unidad refleja la red entera, esta fracción también indicará qué porcentaje de la red está ocupado por las esferas y será una medida de la efectividad con que las esferas están empaquetadas. Como quiera que sólo hay una esfera por celda unidad y el volumen de una celda unidad cúbica viene dado por l^3 (y, consecuentemente, d^3), se sigue que:

$$\text{Fracción de espacio ocupado por esferas} = \frac{[(4\pi/3)(d/2)^3] \times 1}{d^3} = 0{,}52 \qquad (7.1)$$

Nota que los términos d^3 se anulan y que la fracción de espacio ocupada es 0,52. Esto es, la mitad del espacio está ocupado por esferas.

Tercero, podemos calcular la densidad de dicha configuración. Recuerda que cada esfera representa un átomo, ion o molécula de los cuales podemos calcular la masa. Si suponemos que la esfera es un átomo, y que su masa, como habitualmente se ha calculado en química general, es el peso atómico (P.A.) dividido por el número de Avogadro (en unidades de gramos/mol divididos por átomos/mol, lo cual equivale a gramos/átomo), entonces la expresión de la densidad en una red cúbica simple es:

$$\text{Densidad (g/cm}^3) = \frac{1 \text{ átomo } (\text{P.A.}/6{,}02 \times 10^{23})(\text{g/átomo})}{d^3 \text{ cm}^3} \qquad (7.2)$$

La discusión anterior para la red cúbica simple viene esquematizada en la Tabla 7.1.

Una segunda red de tipo A se llama *cúbica centrada en el cuerpo* (ccc) y, como el propio nombre indica, difiere de la red cúbica simple en que una segunda esfera está colocada en el centro de la celda unidad. La Figura 7.8*b* muestra una celda unidad. Mientras que las ocho esferas de los vértices son sólo una octava parte de la celda unidad, la esfera central está totalmente incorporada en el cuerpo de la celda, y, por tanto, tiene un número de coordinación de 8. El número de esferas por celda unidad es, por tanto, $2[= 1 + 8(\frac{1}{8})]$.

Puesto que las esferas de los vértices no se tocan (y, por tanto, $l \neq d$), debemos dar una nueva relación entre la arista de la celda y el diámetro de la esfera. Nota en la Figura 7.9*a* que las esferas sí se tocan unas ...

Tabla 7.1. Redes de tipo A

Nombre	Núm. de coord.	Número de esferas por celda unidad	Las esferas se tocan a lo largo de	Fracción de espacio ocupado por esferas	Expresión de la densidad
Cúbica simple	6	$8 \times \frac{1}{8} = 1$	Arista de la celda $= l = d$	$\frac{[\frac{4}{3}\pi(d/2)^3] \times 1}{d^3} = 0{,}52$	$\frac{1 \text{ átomo } (\text{P.A.}/6{,}02 \times 10^{23})(\text{g/átomo})}{d^3 \text{ cm}^3}$
Cúbica centrada en el cuerpo (ccc)	8	$1 + (8 \times \frac{1}{8}) = 2$	Diagonal del cuerpo $= 2d = l\sqrt{2}$	$\frac{[\frac{4}{3}\pi(d/2)^3] \times 2}{(2d/\sqrt{3})^2} = 0{,}68$	$\frac{2 \text{ átomos } (\text{P.A.}/6{,}02 \times 10^{23})(\text{g/átomo})}{(2d/\sqrt{3})^3 \text{ cm}^3}$
Empaquetamiento cúbico-compacto (ecc) o cúbica centrada en las caras (fcc)*	12	$6(\frac{1}{2}) + 8(\frac{1}{8}) = 4$	Diagonal de la cara $= 2d = l\sqrt{2}$	$\frac{[\frac{4}{3}\pi(d/2)^3] \times 4}{(d\sqrt{2})^3} = 0{,}74$	$\frac{4 \text{ átomos } (\text{P.A.}/6{,}02 \times 10^{23})(\text{g/átomo})}{(d\sqrt{2})^3 \text{ cm}^3}$
Empaquetamiento hexagonal-compacto (ehc)	12	$2(\frac{1}{2}) + 3 + 12(\frac{1}{6}) = 6$	Véase las soluciones para el Problema 7.11	$\frac{[\frac{4}{3}\pi(d/2)^3] \times 6}{[24\sqrt{2}(d/2)^3]} = 0{,}74$	$\frac{6 \text{ átomos } (\text{P.A.}/6{,}02 \times 10^{23})(\text{g/átomo})}{24\sqrt{2}(d/2)^3 \text{ cm}^3}$

* *Nota del traductor.* fcc: *face-centered cubic.* Se mantienen aquí las siglas inglesas para no confundirlas con ccc: cúbica centrada en el cuerpo.

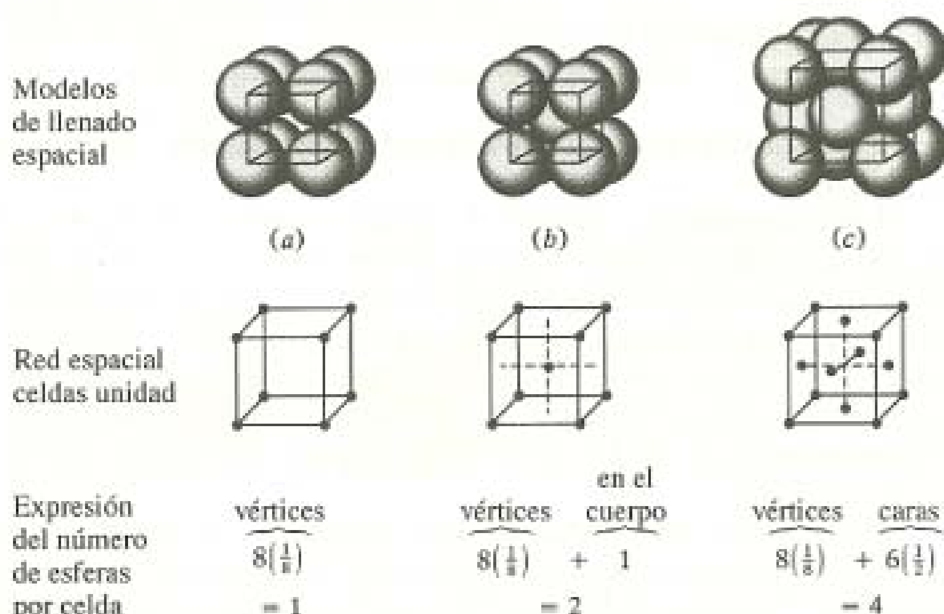
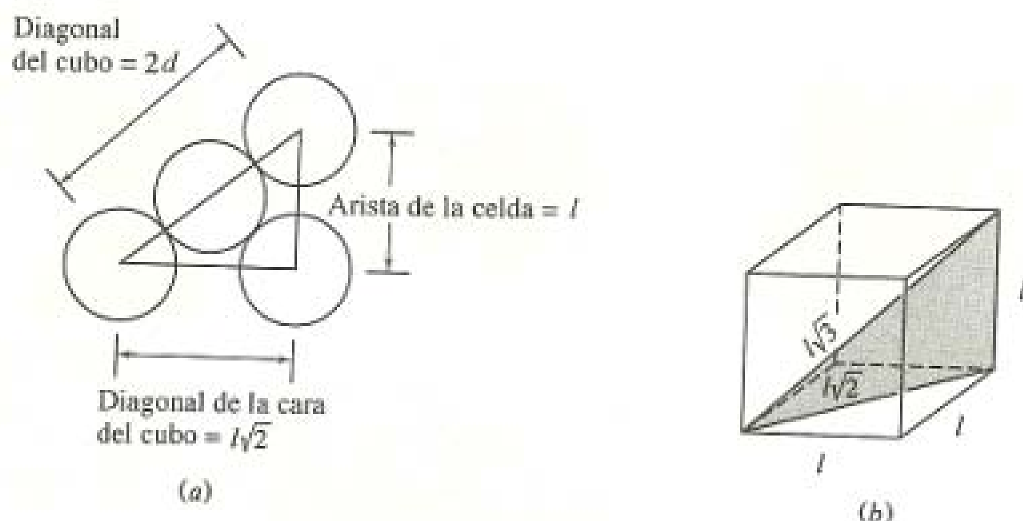


Figura 7.8. Celdas unidad de redes cúbicas (*a*) simple, (*b*) centrada en el cuerpo y (*c*) centrada en las caras. Los dibujos superiores representan el «llenado espacial» real de las celdas unidad. Los dibujos inferiores muestran sólo los centros de cada esfera en la red espacial. Date cuenta que la celda unidad sólo incluye el volumen del cubo que conecta los centros de las esferas en los vértices del cubo. El número de esferas por celda unidad se muestra debajo de cada celda unidad.



$$\text{Diagonal del cuerpo} = \underbrace{2d}_{\text{de }(a)} = \underbrace{l\sqrt{3}}_{\text{de }(b)}\ ;\ \text{por tanto}\ l = \frac{2d}{\sqrt{3}}$$

Figura 7.9. Relación entre el diámetro de la esfera y la arista de la celda en una celda unidad centrada en el cuerpo. (*a*) Las esferas se tocan a lo largo de la diagonal del cuerpo pero no a lo largo de la diagonal de la cara o la arista de la celda. (*b*) Si la arista de la celda es l, la diagonal de la cara es $l\sqrt{2}$ y la diagonal del cuerpo es $l\sqrt{3}$. Resolviendo, para la arista de la celda resulta $l = 2d/\sqrt{3}$.

Con este resultado podemos racionalizar las expresiones para la fracción de espacio ocupado por las esferas y la densidad tal como se da en la Tabla 7.1. Nota que la red cúbica centrada en el cuerpo es un modo más eficaz de empaquetar esferas (68 por 100 comparado a 52 por 100) que la red cúbica simple.

Puede que ya hayas notado que la Figura 7.6*a* no es la manera más eficaz de empaquetar esferas en una capa. Para incrementar la eficacia del empaquetamiento podemos ajustar una esfera dada en el hueco o espacio vacío entre otras dos, como se muestra en la Figura 7.10*a*. Considera ésta la capa A del empaquetamiento cúbico compacto (ecc) y la del empaquetamiento hexagonal compacto (ehc). La segunda capa (capa B), se coloca de tal forma que una esfera dada encaje en el hueco triangular que dejan tres esferas en la capa A. Estas dos capas juntas se muestran en la Figura 7.10*b*. Nota que ahora hay dos tipos de espacios vacíos triangulares en la capa B: los marcados *a*, que no tienen esferas debajo y los marcados *b*, que tienen esferas de la capa A directamente debajo de ellos.

Si la tercera capa se coloca tapando los espacios vacíos *a*, se crea una nueva capa C. El esquema del empaquetamiento resultante ABCABC (mostrado en la Figura 7.10*c*) se conoce como *empaquetamiento cúbico compacto* (ecc), y es nuestra tercera red de tipo A. Aunque no se aprecie en la Figura 7.10*c*, el empaquetamiento ecc, como su propio nombre indica, tiene una celda unidad cúbica. La relación entre las capas ABC y la celda unidad se muestra más claramente en las Figuras 7.11 y 7.12. Nota que cuando las tres capas de la Figura 7.11*a* se reorientan como se muestra en las Figuras 7.11*b* y *c*, la *celda*

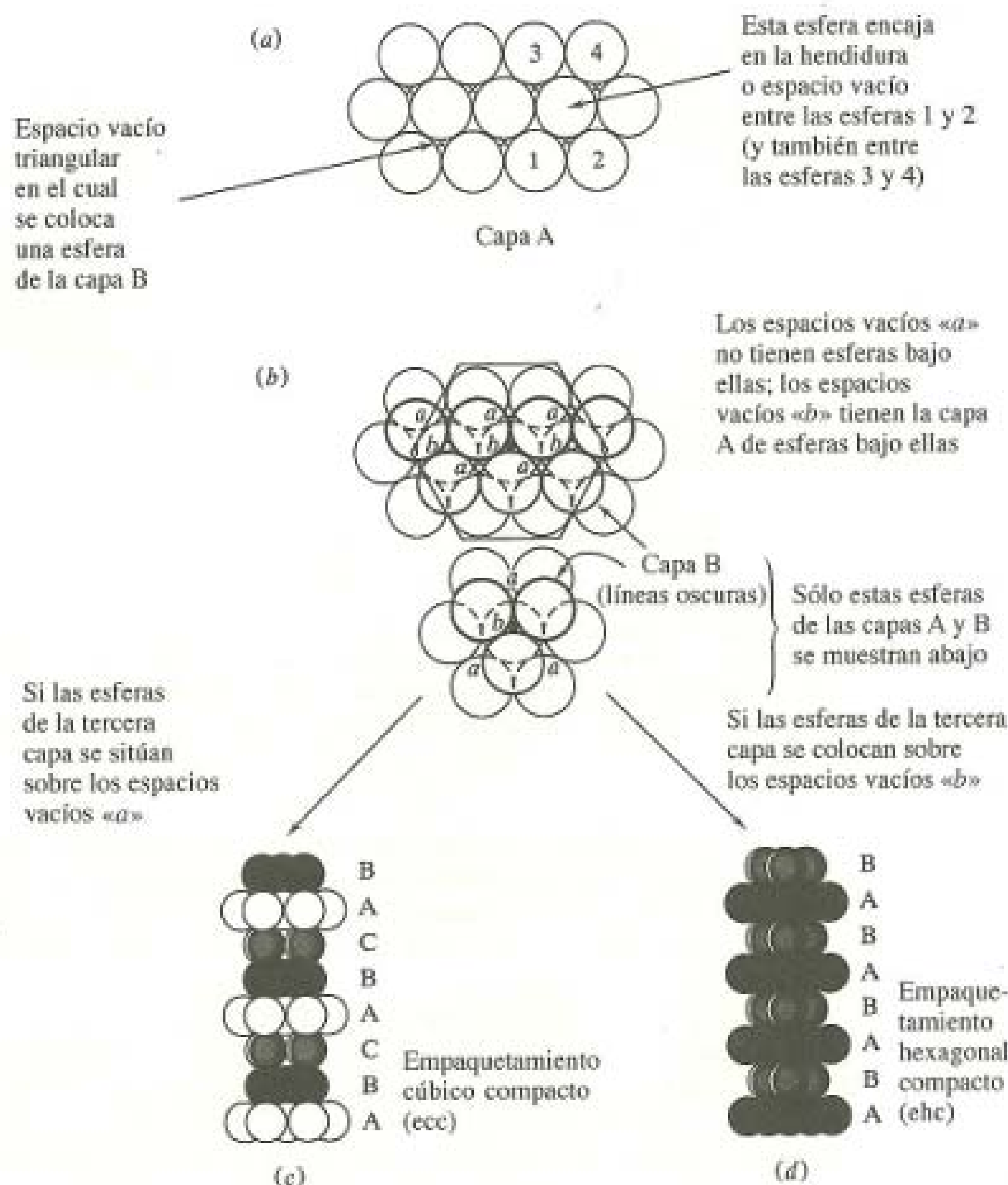


Figura 7.10. Estructuras de empaquetamientos cúbico y hexagonal compactos. (*a*) Capa A de ambas estructuras. (*b*) Capas A y B de ambas estructuras mostrando dos tipos de espacios vacíos. (*c*) El esquema de capas ABCABC genera una estructura de empaquetamiento cúbico compacto. (*d*) El esquema de capas ABABAB genera una estructura de empaquetamiento hexagonal compacto.

unidad centrada *en las caras* (una celda unidad cúbica con puntos adicionales en el centro de cada una de las seis caras del cubo) se hace aparente. La Figura 7.13 muestra claramente que el número de coordinación de una esfera dada es 12. Es muy importante convencerse a uno mismo que una estructura de empaquetamiento cúbico compacto tiene una celda unidad cúbica centrada en las caras (fcc). Un buen resumen es la «ecuación»

$$\text{ecc} = \text{ABCABC} = \text{fcc}$$

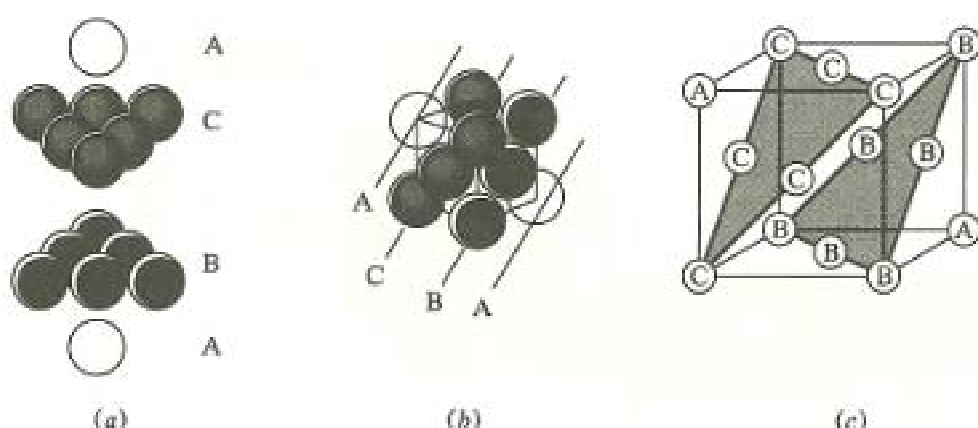


Figura 7.11. Tres vistas de la estructura de empaquetamiento cúbico compacto (ecc) que tiene una celda unidad cúbica centrada en las caras (ccc). (*a*) Las tres capas ABCABC. (*b*) Vista del llenado espacial de la celda unidad ccc que muestra la orientación de las capas ABCABC. (*c*) Vista de la red espacial de la celda unidad ccc con las capas ABCABC.

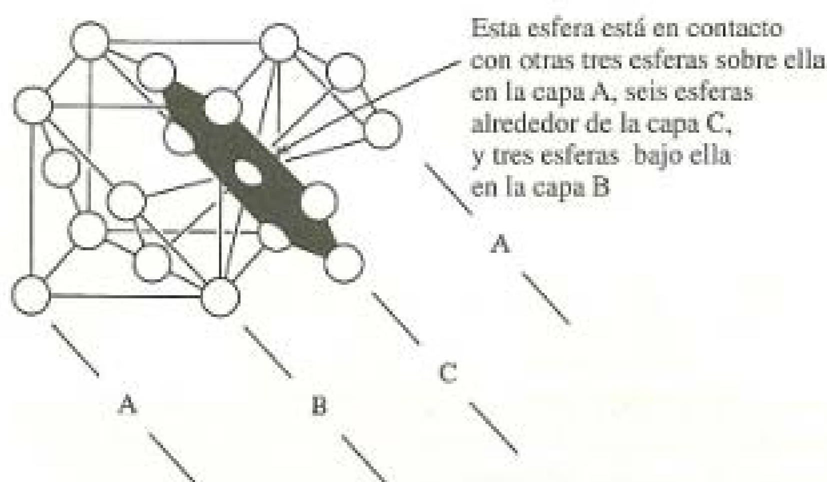
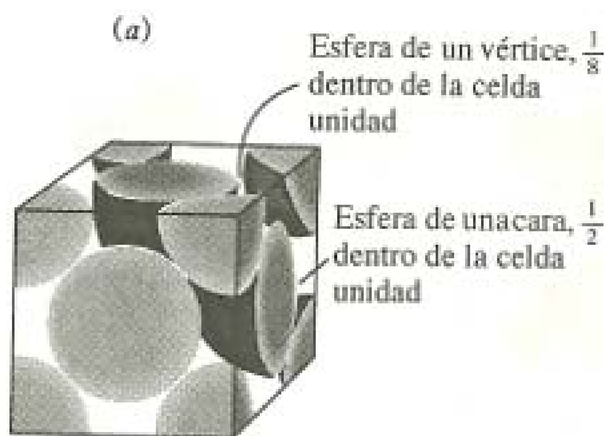
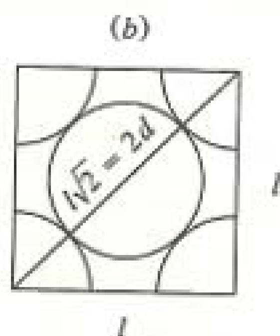


Figura 7.12. Celda unidad cúbica centrada en las caras con esferas extra para mostrar tanto el esquema en capas ABCABC como el que una esfera dada (centro del hexágono) tiene un número de coordinación de 12. [Ref. 15.]

La celda unidad cúbica centrada en las caras, que también se muestra en la Figura 7.8 junto con la simple y la cúbica centrada en el cuerpo, contiene un total de cuatro esferas. Como en la cúbica simple, las ocho esferas de los vértices son un octavo de la celda unidad. Las seis esferas de las caras del cubo son cada una la mitad en una celda unidad dada. Consecuentemente, como se muestra en la Figura 7.13*a*, hay 4 [$= 8(1/8) + 6(1/2)$] esferas por celda. Nota también que ahora las esferas están en contacto a través de la diagonal de la cara, lo cual nos lleva, como muestra la Figura 7.13*b*, a la relación $l = d\sqrt{2}$. Como ya hicimos previamente en la cúbica simple y en la cúbica centrada en el cuerpo, podemos utilizar este resultado para racionalizar las expresiones sobre la fracción de espacio ocupado por las esferas y la densidad de una celda unidad cúbica centrada en las caras (=ecc) como se muestra en la Tabla 7.1.



Total de esferas por celda unidad fcc $= \underbrace{8(\tfrac{1}{8})}_{\text{vértices}} + \underbrace{6(\tfrac{1}{2})}_{\text{caras}} = 4$



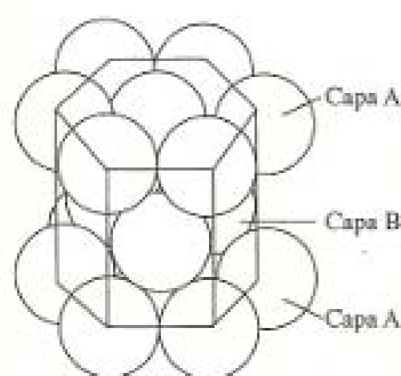
Diagonal de la cara $= l\sqrt{2} = 2d$; por tanto $l = \dfrac{2d}{\sqrt{2}} = d\sqrt{2}$

Figura 7.13. (*a*) Celda unidad centrada en las caras que muestra que las esferas de los vértices tienen un octavo y que las de las caras tienen la mitad de ellas en la celda unidad para un total de cuatro esferas. (*b*) Cara de la celda unidad fcc que muestra la relación entre el diámetro de la esfera y la arista de la celda unidad.

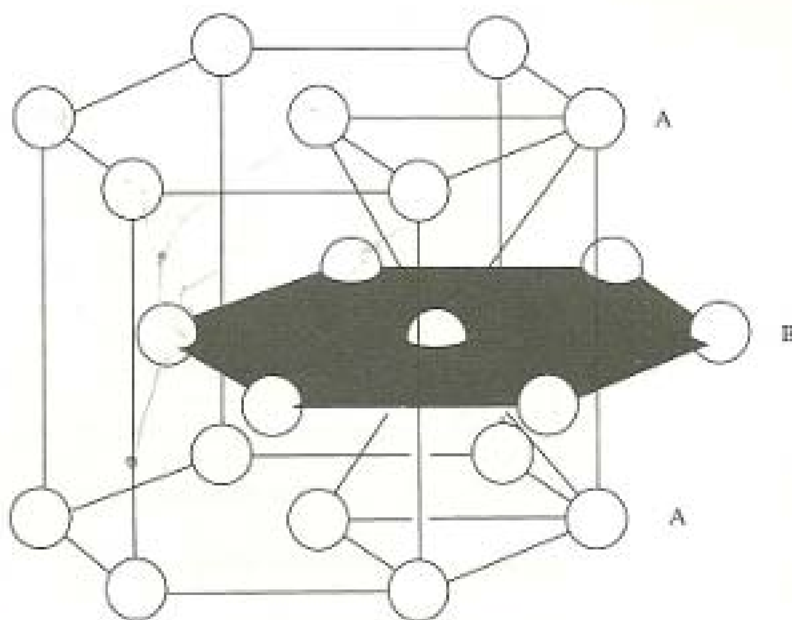
Observa que la celda unidad cúbica centrada en las caras (junto con el empaquetamiento hexagonal compacto) es la manera más eficaz de empaquetar esferas en un espacio tridimensional (74 por 100).

Volvamos ahora a la Figura 7.10*b*. Si las esferas en la tercera capa están colocadas en los huecos *b*, generan otra capa A, y resulta el esquema de empaquetamiento ABABAB mostrado en la Figura 7.10*d*. Este es un empaquetamiento hexagonal compacto (ehc) y es la última de nuestras estructuras de tipo A. La Figura 7.14*a* muestra un prisma hexagonal celda unidad del empaquetamiento ehc. La Figura 7.14*b* muestra que el número de coordinación de una esfera dada es 12. Nota en la Figura 7.14*c* que hay seis esferas por celda unidad. El volumen de la celda unidad es el dado en la Tabla 7.1. Para ver los detalles de cómo llegamos a esta expresión se puede ver la solución del Problema 7.11. Nota otra vez que en las redes ehc y fcc un 74 por 100 del espacio está ocupado y son, de todos los empaquetamientos posibles, los más eficaces.

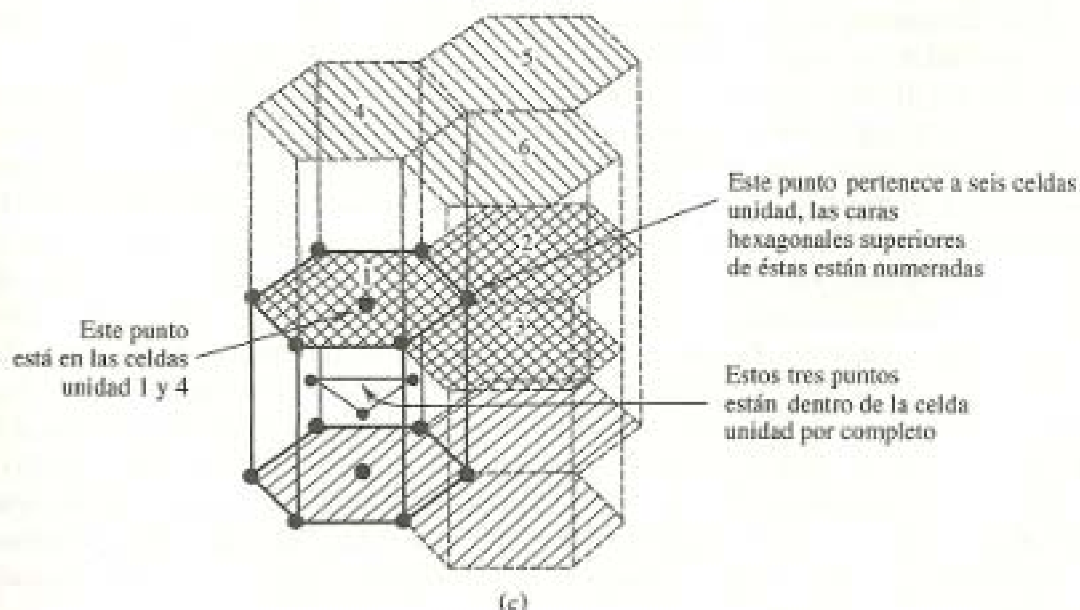
Esto completa nuestra detallada descripción de las redes de tipo A más importantes y sus celdas unidad. Un análisis de la Figura 7.15 nos muestra que más del 80 por 100 de los elementos cristalizan en una de estas cuatro redes. Además, ciertas sustancias moleculares en las cuales las moléculas individuales se asemejan mucho a esferas (como, por ejemplo, CH_4, HCl y H_2)



(*a*) Celda unidad del empaquetamiento hexagonal compacto



(*b*) Una imagen que muestra que el número de coordinación de una esfera dada (en el centro del hexágono) es 12



(*c*)

$$\text{Puntos totales por celda unidad ehc} = \underbrace{2\left(\tfrac{1}{2}\right)}_{\text{en las caras hexagonales}} + \underbrace{3}_{\text{completamente dentro de la celda}} + \underbrace{12\left(\tfrac{1}{6}\right)}_{\text{en los vértices de los hexágonos}} = 6$$

Figura 7.14. Tres imágenes de la celda unidad del empaquetamiento hexagonal compacto que muestran (*a*) El esquema en capas ABABAB, (*b*) que el número de coordinación de una esfera dada (centro del hexágono) es 12, y (*c*) que el número de esferas por celda unidad es 6. [(*a*), Referencia 16; (*b*) Ref. 15.]

																	He
																	ehc
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
ccc	ehc											rom	d	ehc	cs	—	ecc
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
ccc	ehc											ecc	d	cs	orto	tet	ecc
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
ccc	ecc	ehc	ehc	ccc	ccc	ccc	ccc	ehc	ecc	ecc	ehc	cs	d	rom	ehc	orto	ecc
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
ccc	ecc	ehc	ehc	ccc	ccc	ehc	ehc	ecc	ecc	ecc	ehc	tet	tet	rom	ehc	orto	ecc
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Tl	Pb	Bi	At	Rn	At	Rn
ccc	ccc	ehc	ehc	ccc	ccc	ehc	ehc	ecc	ecc	ecc	rom	ehc	ecc	rom	mono	—	ecc

Nota: ehc = empaquetamiento hexagonal compacto, ecc = empaquetamiento cúbico compacto, ccc = cúbico centrado en el cuerpo, cs = cúbica simple, tet = tetragonal, rom = romboédrica, d = diamante, orto = ortorrómbico, mono = monoclínico.

Figura 7.15. Estructuras cristalinas más estables que adoptan los elementos en su fase sólida.

adoptan estas estructuras. Hay actualmente catorce tipos posibles de redes de tipo A. Formuladas por primera vez por M. A. Bravais en 1850, todavía se las conoce como las *redes de Bravais*, y se muestran en la Figura 7.16. Ya tendremos mejor ocasión de referirnos a ellas cuando discutamos las redes del tipo AB_n.

Las distancias interatómicas entre dos átomos en contacto en cualquiera de estas redes se pueden determinar por difracción de rayos X. Mientras el radio de un átomo aislado es esencialmente infinito, el radio de un átomo en contacto con un átomo vecino en una red es justo la mitad de la distancia *interatómica entre ellos. Si los elementos son metales, hablaremos de radios metálicos*; si el metal consiste en átomos no enlazados que se mantienen unidos por las fuerzas intermoleculares de van der Waals, sus radios se denominarán de *van der Waals*. En los cristales covalentes y, por supuesto, en moléculas discretas, los átomos están enlazados covalentemente y, por tanto, sus radios se llamarán *covalentes*. Estos tres tipos de radios se recopilan en la Tabla 7.2.

¿Hasta qué punto es bueno este modelo de química de estado sólido? Para demostrarlo vamos a calcular la densidad de un elemento que se encuentre en la Figura 7.15 y vamos a compararlo con su densidad conocida. Vamos a elegir como ejemplo el cobre. Adopta una estructura de empaquetamiento cúbico compacto, lo que significa que tiene una celda unidad cúbica centrada en las caras. El valor aceptado para el radio metálico del cobre, como muestra la Tabla 7.2, es 1,28 Å.

Sabemos de nuestra discusión previa que habrá cuatro átomos de cobre por celda unidad y que los átomos se tocan a lo largo de la diagonal de la cara. Utilizando la expresión para la densidad que encontramos en la Tabla 7.1, podemos calcular la densidad como sigue:

$$\text{Densidad} = \frac{4 \text{ átomos}\left(\dfrac{63{,}54 \text{ g/mol}}{6{,}02 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}}\right)}{[2(1{,}28 \times 10^{-8})\sqrt{2}]^3 \text{ cm}^3} = 8{,}90 \text{ g/cm}^3 \qquad (7.4)$$

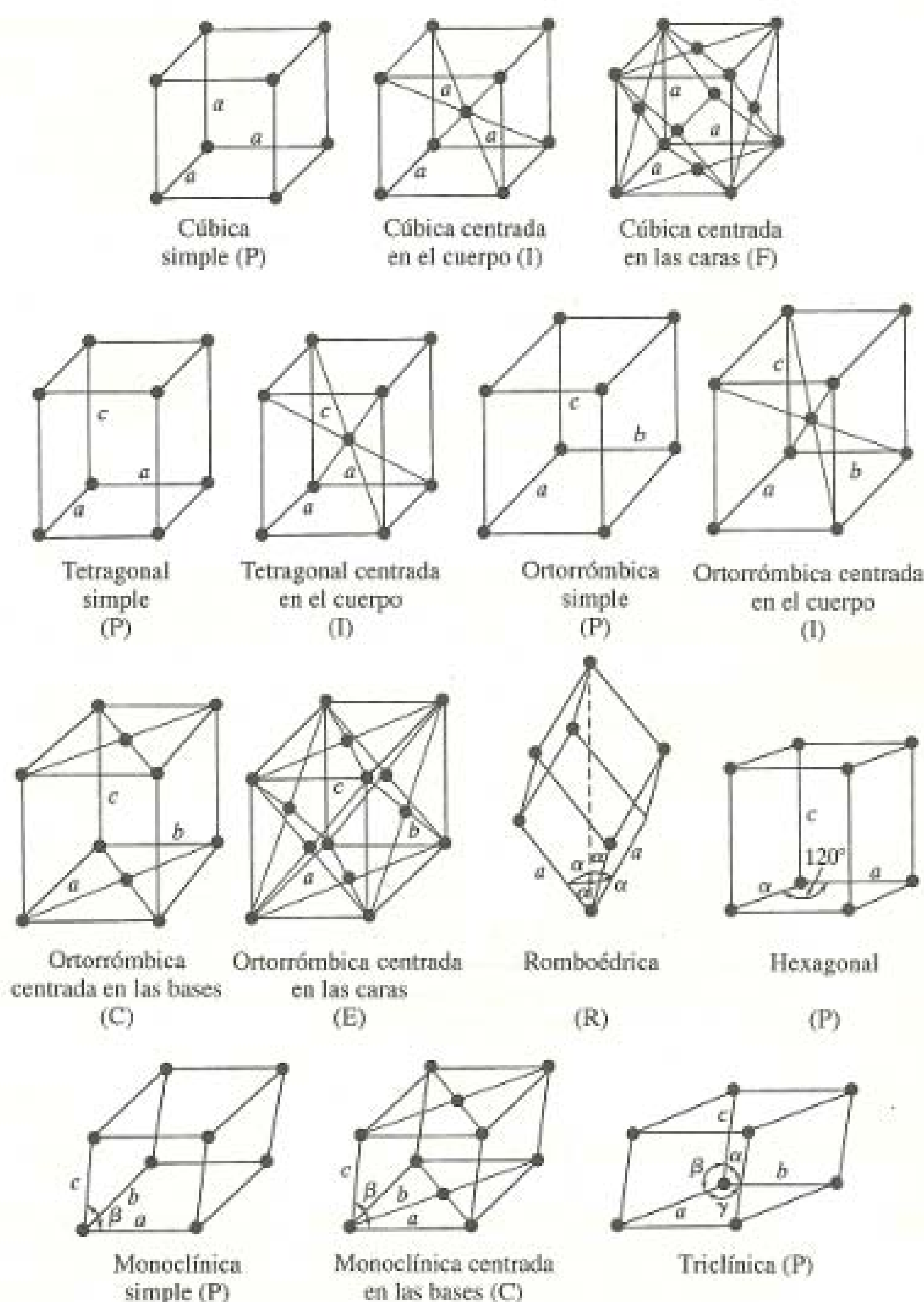


Figura 7.16. Las catorce redes de Bravais, que se componen de siete celdas unidad fundamentales: cúbica, tetragonal, ortorrómbica, romboédrica, hexagonal, monoclínica y triclínica. (P = primitiva o simple; I = centrada en el cuerpo; F = centrada en las caras; C = centrada en la base.)

La densidad experimental es 8,96 g/cm^3. El error entre la calculada y la experimental aproximadamente es 0,7 por 100. No está mal para un modelo que representa átomos de cobre como esferas sólidas al igual que bolas de billar.

Tabla 7.2. Selección de radios metálicos, de van der Waals y covalentes

CLAVE: Símbolo
Radio metálico*
Radio de van der Waals
Radio covalente
(todos los valores en unidades de Å)

												H					He
												…					…
												1,20					1,40
												0,37					…
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
1,57	1,12											…	…	…	…	…	…
1,82	…											…	1,70	1,55	1,52	1,47	1,54
1,34	0,90											0,82	0,77	0,75	0,73	0,72	…
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
1,91	1,60											1,43	…	…	…	…	…
2,27	1,73											…	2,10	1,80	1,80	1,75	1,88
1,54	1,30											1,18	1,17	1,06	1,02	0,99	…
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
2,35	1,97	1,64	1,47	1,35	1,29	1,37	1,26	1,25	1,25	1,28	1,37	1,53	1,39	…	…	…	…
2,75	…	…	…	…	…	…	…	…	1,63	1,43	1,39	1,87	…	1,85	1,90	1,85	2,02
1,96	1,74	1,44	1,32	1,25	1,27	1,46	1,20	1,26	1,20	1,38	1,31	1,26	1,22	1,20	1,16	1,14	1,15
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
2,50	2,15	1,82	1,60	1,47	1,41	1,35	1,34	1,34	1,37	1,44	1,52	1,67	1,58	1,61			
…	…	…	…	…	…	…	…	…	1,63	1,72	1,58	1,93	2,17	…	2,06	1,96	2,16
2,11	1,92	1,62	1,48	1,37	1,45	1,56	1,26	1,35	1,31	1,53	1,48	1,44	1,41	1,40	1,36	1,33	1,26
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
2,72	2,24	1,88	1,59	1,47	1,41	1,37	1,35	1,36	1,39	1,44	1,55	1,71	1,75	1,82			
…	…	…	…	…	…	…	…	…	1,72	1,66	1,55	1,96	2,02	…			
2,25	1,98	1,69	1,49	1,38	1,46	1,59	1,28	1,37	1,28	1,43	1,51	1,52	1,47	1,46			

* Los radios metálicos varían algo en función de los números de coordinación. Para simplificar, estos valores son para átomos con número de coordinación = 12.

3. REDES CRISTALINAS DEL TIPO AB_n

Las *redes de tipo AB_n* son aquellas en las que las esferas que representan los átomos, iones o moléculas son de dos tamaños diferentes. El ejemplo más común de estas redes son los cristales iónicos en los cuales el anión es más grande que el catión. En este caso lo mejor es dibujar los aniones formando una red de tipo A y los cationes acoplados en los «huecos» de dicha red. En la medida en que el cristal sea puramente iónico, el empaquetamiento adoptado por los aniones vendrá determinado en gran parte por los tamaños relativos de las dos especies. Esto es, los huecos en la red aniónica deben tener un tamaño apropiado para acomodar adecuadamente a los cationes. El primer tema que necesitamos debatir es, por tanto, el número y tipo de huecos presentes en las redes de tipo A.

Huecos cúbicos, octaédricos y tetraédricos

Al hueco que queda en el centro de una celda unidad cúbica simple se le conoce como *hueco cúbico*. La Figura 7.17 muestra un modelo de dicha celda unidad donde, para mayor claridad, falta una de las esferas de los vértices y el hueco se ha remarcado.

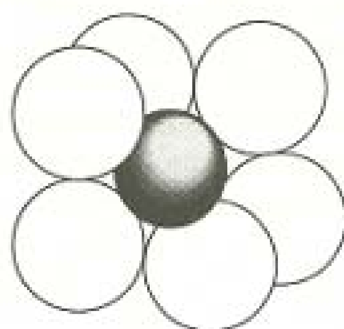
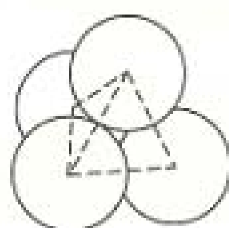


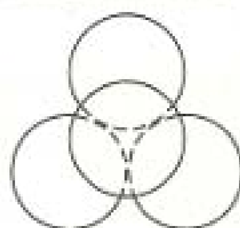
Figura 7.17. Representación de llenado espacial de un hueco cúbico (sombreado) dentro de una celda unidad cúbica simple. (La esfera de un vértice se ha eliminado para mayor claridad.) [Referencia 17.]

El radio del hueco es más o menos tres cuartos del de las esferas que lo forman (ver Problema 7.18). Anteriormente concluimos que hay una esfera por cada celda unidad cúbica simple. El hueco cúbico ocupa el interior de la celda unidad, por lo que sólo hay un hueco por cada celda unidad. Se deduce que hay un hueco cúbico por cada esfera de la red.

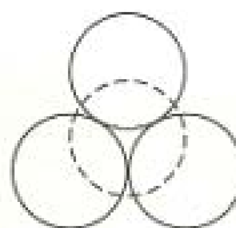
Huecos tetraédricos



(*a*)

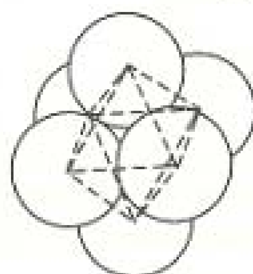


(*b*)

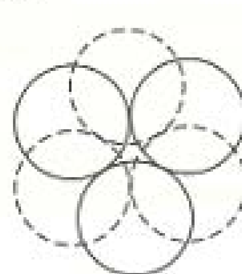


(*c*)

Huecos octaédricos



(*d*)

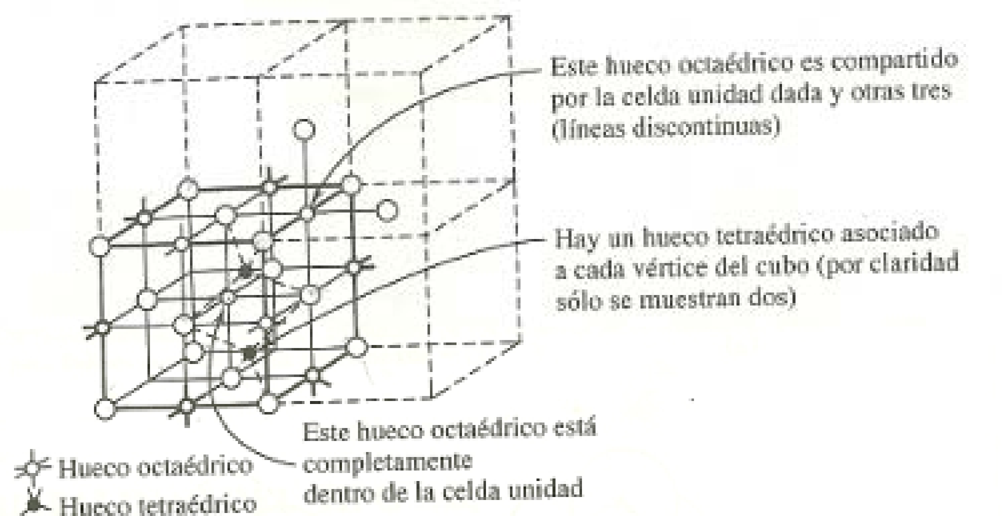


(*e*)

Figura 7.18. Diferentes formas de visualizar huecos octaédricos y tetraédricos. Un hueco tetraédrico en el centro de (*a*) un tetraedro visto desde un lado, (*b*) un triángulo de esferas con una cuarta situada por encima, y (*c*) un triángulo de esferas situado sobre una cuarta. Un hueco octaédrico en el centro de (*d*) un octaedro visto como cuatro esferas en un cuadrado con una sobre y otra bajo él y (*e*) un octaedro visto como un triángulo de esferas colocado sobre otro triángulo de esferas rotado 60° respecto al primero.

Los huecos en las redes con empaquetamientos cúbico y hexagonal compactos son tetraédricos u octaédricos. Por último, no sólo queremos saber dónde están localizados los huecos, sino también cuántos hay por cada esfera. La Figura 7.18*a* ilustra un *hueco tetraédrico* que se encuentra en el interior de un tetraedro formado por las esferas más grandes. A menudo, cuando miramos un dibujo o modelo de una red ecc o ehc, el tetraedro se identifica o bien como una esfera que descansa en el espacio vacío que queda entre otras tres (Figura 7.18*b*), o como el triángulo de tres esferas ubicadas encima de una sola (Figura 7.18*c*). Un *hueco octaédrico* corresponde al interior de un octaedro de esferas más grandes, y puede visualizarse bien como un cuadrado de cuatro esferas con una quinta y una sexta situadas por encima y por debajo, respectivamente (Figura 7.18*d*), bien como un triángulo de tres esferas descansando sobre un segundo triángulo girado 60° respecto al primero (Figura 7.18*e*).

¿Dónde se sitúan estos huecos colocados dentro de una red de empaquetamiento compacto? Volviendo a la Figura 7.10*b*, deberías ser capaz de confirmar que los huecos octaédricos son los espacios vacíos *a*, mientras que los huecos tetraédricos son los *b*. ¿Cuántos huecos hay por esfera? Consideremos la celda unidad centrada en las caras de una red de empaquetamiento cúbico compacto como se muestra en la Figura 7.19. Recuerda que hemos determi-



$$\text{Huecos octaédricos por esfera} = \frac{[\underset{\text{del centro}}{1} + \underset{\text{en las aristas de la celda}}{12(\tfrac{1}{4})}]\ \text{huecos octaédricos/celda unidad}}{4\ \text{esferas/celda unidad}} = 1\ \text{hueco octaédrico/esfera}$$

$$\text{Huecos octaédricos por esfera} = \frac{8\ \text{huecos tetraédricos/celda unidad}}{4\ \text{esferas/celda unidad}} = 2\ \text{huecos tetraédricos/esfera}$$

Figura 7.19. Celda unidad cúbica centrada en las caras que muestra las posiciones y el número de huecos octaédricos y tetraédricos por celda unidad. Hay huecos octaédricos en el centro y en la mitad de las doce aristas de la celda unidad y un hueco tetraédrico asociado con cada vértice de la celda unidad. Puesto que hay cuatro esferas por celda unidad, hay un hueco octaédrico y dos tetraédricos por esfera.

nado (ver Figura 7.13) que hay cuatro esferas por cada celda unidad fcc. Nota que hay un hueco octaédrico en el centro de la celda y otros doce localizados en cada arista del cubo. Cada uno de estos doce huecos se comparte por cuatro celdas unidad como se muestra en la figura, por tanto, cada uno es una cuarta parte en la celda unidad dada. Como se indica en la figura, hay un total de cuatro huecos octaédricos por celda unidad. Esto lleva a la conclusión de que hay un solo hueco octaédrico por esfera. Hay un hueco tetraédrico asociado a cada uno de los ocho vértices de la celda unidad. De forma similar esto nos lleva a la conclusión de que hay dos huecos tetraédricos por esfera. Estas relaciones de huecos por esferas son las mismas para la estructura de empaquetamiento hexagonal compacto.

Relación de radios

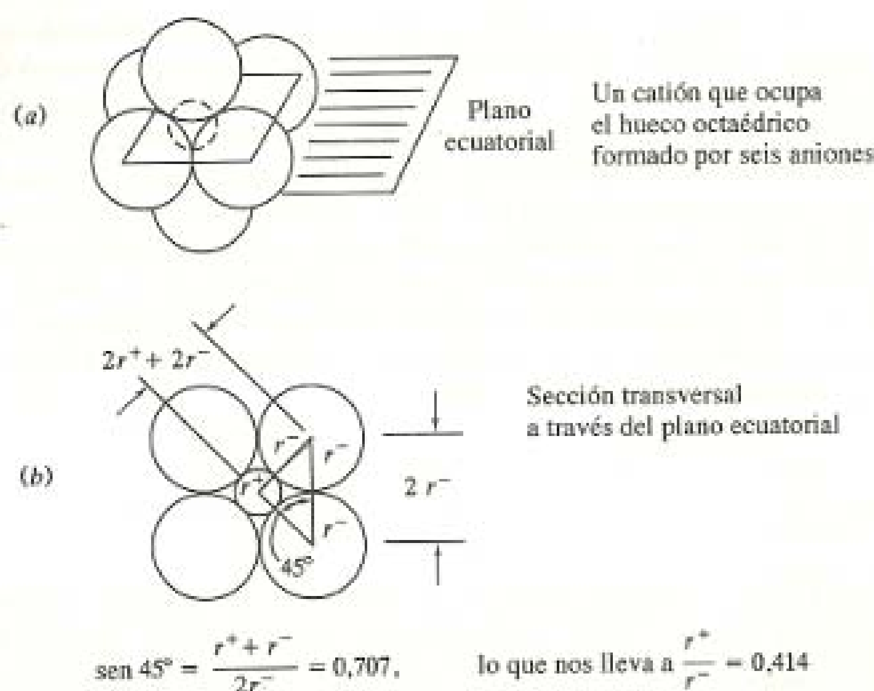
Puede que ya hayas notado que un hueco tetraédrico es bastante pequeño, mientras que un hueco octaédrico es un poco más grande. (Resulta que el primero es como un cuarto del radio de las esferas que lo forman, mientras que el octaédrico es como cuatro décimos del radio.) Así que podemos expresar los tamaños relativos de los huecos como:

Tamaño del hueco	cúbico	>	octaédrico	>	tetraédrico
Núm. de coordinación	8		6		4

Si una especie más pequeña, como un catión, tuviese justo el tamaño adecuado para situarse cómodamente sin holgura en uno de estos huecos, tendría el número de coordinación que acabamos de indicar. Nota que el número de coordinación es directamente proporcional al tamaño del hueco.

¿Cómo podemos calcular el tamaño relativo de un hueco y, por tanto, del catión que encajaría en él? Considera la Figura 7.20, que muestra una sección de un hueco octaédrico tomada a través de su plano ecuatorial. Se muestra un catión que tiene justo el tamaño adecuado para ocupar el hueco. Un poco de geometría analítica y de trigonometría nos da como resultado que la relación del radio del catión al radio del anión, suponiendo que son las especies más grandes, es de 0,414. Cálculos similares para huecos trigonales, tetraédricos y cúbicos arrojan las siguientes relaciones. (Un hueco trigonal es el que queda en el centro de un triángulo de esferas, y es tan pequeño que raramente se ocupa.)

Tipo de hueco	r^+/r^-
Trigonal	0,155
Tetraédrico	0,225
Octaédrico	0,414
Cúbico	0,732



$$\text{sen } 45° = \frac{r^+ + r^-}{2r^-} = 0{,}707, \qquad \text{lo que nos lleva a } \frac{r^+}{r^-} = 0{,}414$$

Figura 7.20. (*a*) Vista tridimensional y (*b*) sección transversal de un catión que ocupa un hueco octaédrico en una red de aniones de tipo A. La relación de radios r^+/r^- característica de un hueco octaédrico es de 0,414.

¿Qué información proporcionan estas relaciones entre radios? La Tabla 7.3 muestra las correlaciones entre el número de coordinación (N.C.), el tipo de hueco y las relaciones de radios. Esta tabla proporciona una guía del tipo de hueco que se ocupará en una situación dada. Coge como ejemplo el NaCl. El radio del Na^+ es 1,16 Å, mientras el radio del Cl^- es 1,67 Å; r^+/r^- resulta ser 0,695, lo cual entra dentro del rango octaédrico de 0,414 a 0,732. Refiriéndonos a la tabla, predecimos que el Cl^- formará una red de tipo A, resultando un empaquetamiento cúbico compacto, y los cationes Na^+ encajarán en los huecos octaédricos de dicha red. El N.C. máximo del catión ya está predicho y de hecho resulta ser 6.

Tabla 7.3. Correlación entre las relaciones de radios, números de coordinación máximos y tipos de huecos ocupados

r^+/r^-	0,155 a 0,225	0,225 a 0,414	0,414 a 0,732	0,732 a valores más altos
Máximo N.C. posible	3	4	6	8
Tipo de hueco	Trigonal	Tetraédrico	Octaédrico	Cúbico

Nota que 0,414, valor de la relación de radios que calculamos cuando el catión encaja justo en el hueco octaédrico de la red aniónica de tipo A, es el *límite inferior* del intervalo donde los huecos octaédricos serían ocupados. En otras palabras, las relaciones entre radios pueden ser superiores, pero no inferiores que el valor ideal. ¿Por qué ocurre esto? ¿Qué debe ocurrir para que las relaciones de radios se desvíen del valor ideal de 0,414? Si el catión aumenta de tamaño, ocasionando un incremento en la relación, fuerza a los aniones a perder el contacto entre ellos. Energéticamente, esto es favorable, porque separando los aniones cargados negativamente, las fuerzas repulsivas entre ellos se reducen y resulta una red cristalina más estable. De este modo, aunque el catión sea más grande que el hueco octaédrico ideal, forzaría a los aniones a separarse y continuaría ocupando este sitio.

Empecemos otra vez tomando como relación de radios 0,414 de tal forma que el catión encaje justo en el hueco octaédrico de la red de aniones. Vamos a considerar qué ocurriría si el catión disminuye su tamaño haciendo que la relación de radios disminuya hasta un valor inferior a 0,414. Los aniones todavía se sienten atraídos por el catión, el cual está ahora «dando vueltas» en un hueco más grande que él. Los aniones se apelmazarán alrededor del catión y, por tanto, se estarán tocando unos con otros. Esto nos conducirá a grandes repulsiones entre las nubes de electrones de los aniones, lo que originará una situación energéticamente desfavorable. Consecuentemente, si el catión es más pequeño que el hueco octaédrico ideal, la respuesta mas favorable es que el catión se sitúe en un hueco más pequeño. Por ejemplo, en el sulfuro de berilio, BeS, la relación entre radios es 0,35. Si los cationes berilio fuesen a ocupar huecos octaédricos en la celda de empaquetamiento compacto de los aniones sulfuro, habría demasiada repulsión entre los aniones, y los cationes berilio irían a ocupar huecos tetraédricos para producir una situación energética más favorable.

Finalmente, también deberías notar que la Tabla 7.3 indica el valor *máximo* de coordinación para una relación de radios dada. Por ejemplo, en el ZnS, dicha relación resulta ser 0,52, indicando que el número máximo de coordinación de los cationes zinc es 6. En concordancia con la discusión anterior, el número de coordinación no puede ser 8 porque el catión zinc de pequeño tamaño, vagaría por un hueco cúbico más grande. El número de coordinación podría, sin embargo, ser 4, como ocurrirá en los iones sulfuro (S^{2-}) organizados en un tetraedro alrededor del catión zinc. De hecho, resulta que los cationes zinc ocupan huecos tetraédricos y tienen un número de coordinación de 4. Las estructuras cristalinas del ZnS serán discutidas con mayor detalle en la próxima sección.

La discusión que acabamos de hacer ilustra la utilidad general de la Tabla 7.3, pero está claro que debemos aproximarnos a estos problemas con muchísima precaución. En una sección posterior (pág. 211) veremos que la correlación entre el valor real de coordinación y el predicho por la relacion de radios varía de un 33 a un 100 por 100 dependiendo de la estructura. En general, la correlación es de dos a tres. Una de las razones por las que la Tabla 7.3 puede considerarse sólo como guía es su indeterminación para determinar radios iónicos.

Radios iónicos

Como ya indicamos antes (pág. 196) cuando discutíamos los radios metálicos, de van der Waals y covalentes, la difracción de rayos X tradicionalmente ha suministrado información precisa de las distancias interatómicas. En los cristales iónicos, las análogas *distancias interiónicas* también se han conocido gracias a estas medidas. Lo que no se pudo determinar, sin embargo, fue dónde acababa un ion y comenzaba el otro. Esto es, conocer cómo distribuir la distancia interatómica entre el catión y el anión.

Más recientemente, se han realizado estudios de difracción de rayos X de alta resolución tales como el que se muestra en la Figura 7.21 para el NaCl. Localizando la densidad mínima del electrón a lo largo de la distancia interiónica se pueden obtener valores exactos para el radio de ambos, catión y anión. Estos estudios son la base de los radios iónicos de Shannon-Prewitt recogidos en las Tablas 7.4 a 7.6.

Nota que estas tablas muestran que el radio iónico varía un poco con el

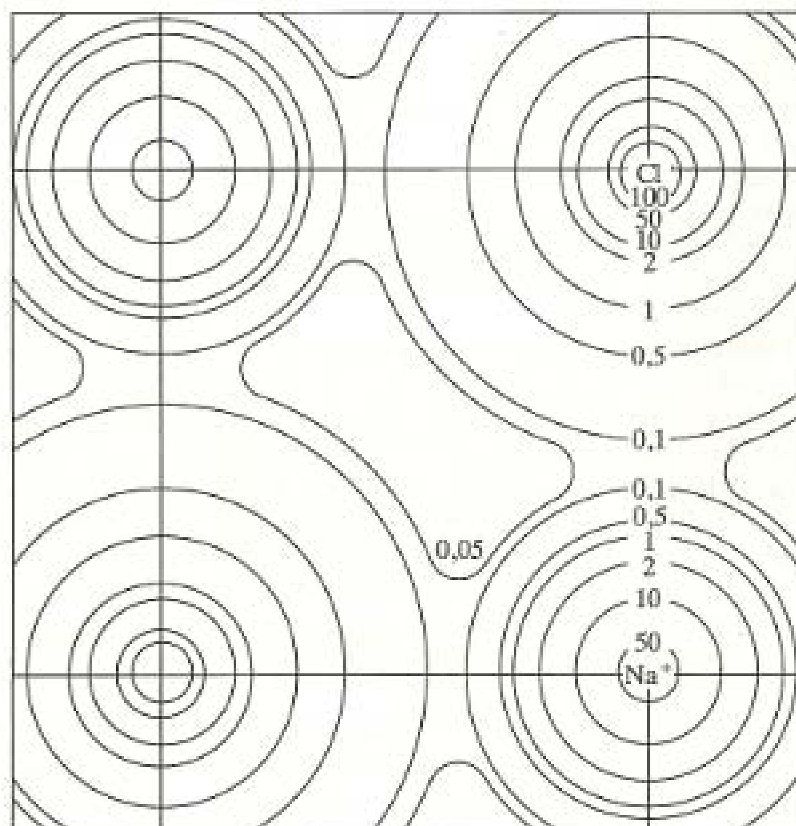


Figura 7.21. Mapa de densidad electrónica de difracción de rayos X de alta resolución del cloruro de sodio. Los números indican la densidad electrónica (electrones/$Å^3$) a lo largo de cada línea de contorno. La «frontera» de cada ion se define como el mínimo en densidad electrónica entre los iones.

número de coordinación. A continuación se muestra esta variación para el catión sodio.

N.C.	Radio Na^+, Å
4	1,13
6	1,16
8	1,32

Estos resultados tienen sentido porque conforme se incrementa el número de aniones alrededor del catión, se amontonarán unos con otros y harán que se incremente el radio catiónico aparente. Si nos proponemos calcular las relaciones de radios con objeto de utilizar la Tabla 7.2 para determinar el hueco ocupado y el número de coordinación, normalmente utilizaremos valores de N.C. = 6.

Estructuras AB

La Tabla 7.7 presenta información sobre las relaciones de radios, números de coordinación y la estructura de ambos, cationes y aniones, para cuatro redes iónicas representativas del tipo AB. La Figura 7.22 muestra un dibujo de cada una de estas redes. En cada caso, deberías comparar las informaciones dadas por estas dos fuentes y, si es posible, estudiar un modelo de la red mientras lees las siguientes descripciones.

El cloruro de sodio o «sal común», es una de las estructuras AB más frecuentes. Como ya hemos apuntado previamente, su relación de radios es consecuente con la ocupación de cationes sodio en los huecos octaédricos del empaquetamiento cúbico compacto de aniones cloruro. La Figura 7.22*a* muestra la estructura de capas ABCABC de cloruros, la cual es consecuente con una celda unidad cúbica centrada en las caras. Los iones sodio se sitúan en los huecos octaédricos tanto en el centro de la celda unidad como en las aristas de la celda. La Figura 7.22*b* muestra una porción más grande de la red espacial, mostrando nuevamente el entorno octaédrico alrededor de cada catión. También muestra que el cristal se puede representar por una celda unidad con iones sodio en una estructura fcc e iones cloruro en los huecos octaédricos. Deberías confirmar que el número de coordinación tanto de iones como de cationes es de 6, y que hay un total de cuatro iones cloruro $[8(\frac{1}{8}) + 6(\frac{1}{2})]$ y cuatro iones sodio $[1 + 12(\frac{1}{4})]$ por celda unidad, lo que corresponde a una estequiometría 1:1 para este compuesto.

Utilizando esta descripción, deberíamos ser capaces de calcular un valor para la densidad del cloruro de sodio. Tomando para nuestro propósito la celda unidad como base (como ya hicimos para las estructuras de tipo A), podemos calcular la masa de cuatro fórmulas unidad del NaCl y dividir todo ello por el volumen de la celda unidad.

Tabla 7.4. Radios iónicos de Shannon-Prewitt para cationes en unidades Angstrom (Å)*. [Ref. 2.] La carga de los cationes es la misma que el número de grupo excepto como ya hemos notado en los actínidos

N.C.	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B		1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A
	Li	Be									B	C	N		
3	—	0,30									0,15	0,06	0,044		
4	0,73	0,41									0,25	0,29	—		
6	0,90	0,59									0,41	0,30	0,27		
	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl
4	1,13	0,71									0,53	0,40	0,31	0,26	0,22
6	1,16	0,86									0,675	0,540	0,52	0,43	0,41
8	1,32	1,03									—	—	—	—	—
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
4	1,51	—	—	0,56	0,495	0,40	0,39		0,74	0,74	0,61	0,530	0,475	0,42	0,39
6	1,52	1,14	0,885	0,745	0,68	0,58	0,60		0,91	0,880	0,760	0,670	0,60	0,56	0,53
8	1,65	1,26	1,010	0,88	—	—	—		—	1,040	—	—	—	—	—
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
2	—	—	—	—	—	—	—		0,81	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	0,73	0,62	0,55	0,51		1,14	0,92	0,76	0,69	—	0,57	0,56
									1,16						
6	1,66	1,32	1,040	0,86	0,78	0,73	0,70		1,29	1,09	0,940	0,830	0,74	0,70	0,67
8	1,75	1,40	1,159	0,98	0,88	—	—		1,42	1,24	1,06	0,95	—	—	—
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re		Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
4	—	—	—	0,72	—	0,56	0,52		—	1,10	0,89	—	—	—	—
6	1,81	1,49	1,172	0,85	0,78	0,74	0,67		1,51	1,16	1,025	0,79	0,90	0,81	0,76
8	1,88	1,56	1,300	0,97	0,88	—	—		—	1,28	1,12	0,915	—	—	—

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
6	1,172	1,15	1,13	1,123	1,11	1,098	1,087	1,078	1,063	1,052	1,041	1,030	1,020	1,008	1,001
7	1,24	1,21	—	—	—	1,16	1,15	1,14	1,12	1,11	—	1,085	—	1,065	—
8	1,300	1,283	1,266	1,249	1,233	1,219	1,209	1,193	1,180	1,167	1,155	1,144	1,134	1,125	1,117
	Ac^{III}	Th^{IV}	Pa^{V}	U^{VI}	Np^{IV}	Pu^{IV}	Am^{IV}	Cm^{IV}	Bk^{IV}	Cf^{IV}				No^{II}	
6	1,26	1,08	0,92	0,87	1,01	1,00	0,99	0,99	0,97	0,961				1,24	
8	—	1,19	1,05	1,00	1,12	1,10	1,09	1,09	1,07	1,06					

* Valores de R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**:751 (1976). La referencia incluye otros estados de oxidación y números de coordinación.

Tabla 7.5. Radios iónicos de Shannon-Prewitt de cationes con estados de oxidación variables, en unidades Angstrom (Å)*. [Ref. 2.] N.C. = 6 a no ser que se indique lo contrario

Número de oxidación													
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
2	1,00	0,93	0,94 0,87^{BE}	0,970 0,81^{BE}	0,77(4) 0,92 0,75^{BE}	0,72(4) 0,88 0,79^{BE}	0,69(4) 0,63(4)^{Pc} 0,83	0,71(4) 0,71(4)^{Pc} 0,87	0,74(4) 0,88				
3	0,810	0,780	0,755	0,785 0,72^{BE}	0,785 0,69^{BE} 0,63(4)	0,75 0,68^{BE}	0,74 0,70^{BE}	0,68^{BE}		0,76		0,72	
4	0,745	0,72	0,69	0,67	0,725	0,67	0,62^{BE}				0,67		0,64
	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
2	—	—	—	—	—	—	0,78(4)^{Pc}	0,93(4)^{Pc}	1,09	—	1,22†(8)	—	—
3	—	0,86	0,83	—	0,82	0,805	0,90	0,81(4)^{Pc}	—	0,94	—	0,94(5)	—
4	0,86	0,82	0,79	0,785	0,76	0,74	0,755	—	—	—	0,83	—	1,11
	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
1	—	—	—	—	—	—	—	1,51	1,33 1,11(3)	1,64	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	0,74(4)^{Pc}	—	1,16	—	1,33	—	—
3	—	0,86	—	—	—	0,82	—	0,82(4)^{Pc}	—	1,025	—	1,17	—
4	0,85	0,82	0,80	0,77	0,770	0,765	0,765	—	—	—	0,915	—	1,08
	Ce^{IV} 1,01	Pr^{IV} 0,99	Sm^{II} 1,41(8)	Eu^{II} 1,31	Tb^{IV} 0,90	Tm^{II} 1,17	Yb^{II} 1,16						
	Pa^{IV} 1,04	U^{IV} 1,03	Np^{VI} 0,86	Pu^{VI} 0,85	Am^{III} 1,115	Cm^{III} 1,11	Bk^{III} 1,10	Cf^{III} 1,09					

* Valores de R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**:751 (1976) Los valores de bajo espín (BE) y para coordinación plano cuadrado (Pc) se designan por superíndices.

† Valores para N.C. 8 de R. D. Shannon y C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, **B25**:925 (1969). El valor puede ser dudoso, ya que no fue incluido en la tabulación revisada (nota a pie de página *a*).

Tabla 7.6. Radios iónicos de Shannon-Prewitt para aniones comunes en unidades Angstrom (Å)*. [Ref. 2.] N.C. = 6 a no ser que se indique lo contrario

	OH^- 1,23	H^- 1,53†
N^{3-} 1,32 (N.C. 4)	O^{2-} 1,26	F^- 1,19
	S^{2-} 1,70	Cl^- 1,67
	Se^{2-} 1,84	Br^- 1,82
	Te^{2-} 2,07	I^- 2,06

* R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**:751 (1976).

† D. F. C. Morris y G. L. Reed, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**:1715 (1965).

Tabla 7.7. Redes del tipo AB: relaciones de radios, estructuras y números de coordinación

		Aniones		Cationes	
Estructura	r^+/r^-*	**Estructura**	**N.C.**	**Estructura**	**N.C.**
Cloruro de sodio (NaCl)	$\frac{1,16}{1,67} = 0,69$	ccc(fcc)	6	Todos los huecos octaédricos	6
Blenda (ZnS)	$\frac{0,88}{1,70} = 0,52$	ccc(fcc)	4	La mitad de los huecos tetraédricos	4
Wurtzita (ZnS)	$\frac{0,88}{1,70} = 0,52$	ehc	4	La mitad de los huecos tetraédricos	4
Cloruro de cesio (CsCl)	$\frac{1,81}{1,67} = 1,08$†	Cúbica simple	8	Todos los huecos cúbicos	8

* Radios iónicos de Shannon-Prewitt para N.C. = 6.
† $r^-/r^+ = 0,93$.

Recuerda que los aniones cloruro no están en contacto porque los cationes sodio son un poco más grandes que el radio ideal para un hueco octaédrico. Los cationes y aniones están, sin embargo, en contacto a lo largo de la arista de la celda, por lo que $l = 2r(Na^+) + 2r(Cl^-) = 2(1,16) + 2(1,67) = 5,66$ Å. La densidad se calcula como se muestra en la Ecuación (7.5):

$$\text{Densidad} = \frac{\dfrac{4(22,99) + 4(35,45)}{6,02 \times 10^{23}}\ \text{g}}{(5,66 \times 10^{-8})^3\ \text{cm}^3} = 2,14\ \text{g/cm}^3 \qquad (7.5)$$

La densidad real del NaCl es 2,165 g/cm^3. La diferencia entre la real y la calculada es aproximadamente de un 1 por 100.

Mientras que el número de coordinación del catión en el NaCl viene a ser el predicho por la relación de radios, y la densidad calculada para el NaCl está muy próxima a su valor real, es instructivo saber lo buena que es la correlación entre la estructura conocida del cristal y la estructura predicha por el cálculo de la relación de radios en el caso de las estructuras AB_n que discutamos. La Tabla 7.8 muestra que el 58 por 100 de los compuestos que adoptan una estructura tipo cloruro de sodio están de acuerdo con el cálculo de la relación de radios. Otra vez vemos que aunque las relaciones de radios son una buena pauta, debemos tener cuidado cuando saquemos conclusiones para estructuras cristalinas a partir de un modelo de esferas rígidas puramente iónico.

Estructura	Compuestos	Porcentaje de correlación*
Sal de roca	Haluros alcalinos† e hidruros AgF, AgCl, AgBr Monóxidos de Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cd Monosulfuro de Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Pb TiC, Vc, InP, InAs, SnP, SnAs NH_4I, KOH, KSH, KCN	58
Blenda	BeX, ZnX, CdX, HgX (X = S, Se, Te) Diamante, silicio, germanio, estaño gris, SiO_2 (cristobalita) BN, BP, SiC, CuX (X = F, Cl, Br, I) XY (X = Al, Ga, In; Y = P, As, Sb)	33‡
Wurtzita	ZnX (X = O, S, Te) CdX (X = S, Se) BeO, MgTe, NH_4F MN (M = Al, Ga, In) AgI, NH_4F	33‡
Cloruro de cesio	CsX (X = Cl, Br, I, SH, CN) TlX (X = Cl, Br, I, CN) NH_4X (X = Cl, Br, CN)	100

* Porcentaje de compuestos para los cuales la relación de radios se corresponde con (es decir, es consistente con) la estructura conocida. Tomado de L. C. Nathan, *J. Chem. Educ.*, 62(3):215 (1985). Radios de Shannon-Prewitt para N.C. = 6 utilizados para todos los casos. Los resultados sólo mejoran ligeramente cuando se utilizan radios donde el número de coordinación correcto de cada ion se tiene en cuenta.
† Algunos, como el KF, el RbF y el CsF, tienen cationes más grandes que los aniones.
‡ Este resultado es para la blenda y la wurtzita juntas.

La relación de radios del sulfato de zinc, ZnS, es 0,52, lo que indica que el máximo número de coordinación de los cationes zinc debería ser 6. Como ya hemos descrito previamente, los cationes zinc ocupan huecos tetraédricos y no octaédricos en la red sulfuro. Si los sulfuros están ordenados formando un empaquetamiento cúbico compacto, la red resultante se llama *blenda*. Si los sulfuros forman un empaquetamiento hexagonal compacto, la red se llama *wurtzita*. La Figura 7.22*c* permite visualizar la estructura blenda destacando tanto la colocación de capas ABCABC, como la celda unidad cúbica centrada en las caras. Nota que los cationes zinc ocupan cuatro de los ocho huecos tetraédricos. Uno de esos cuatro huecos vacíos se indica en la figura. Nota también que los cuatro huecos ocupados forman un tetraedro. De acuerdo con una estequiometría 1:1, hay cuatro $[8(\frac{1}{8}) + 6(\frac{1}{2})]$ iones sulfuro para emparejar a los cuatro cationes zinc contenidos en la celda unidad.

La Figura 7.22*d* muestra la estructura de la wurtzita. Los sulfuros forman una estructura de capas ABABAB (ehc), y los cationes zinc ocupan la mitad de los huecos tetraédricos de la red. De acuerdo a una estequiometría 1:1, hay seis $[12(\frac{1}{6}) + 2(\frac{1}{2}) + 3]$ aniones sulfuro como también hay seis $[4 + 6(\frac{1}{3})]$ cationes zinc. La Tabla 7.8 muestra una correlación muy débil (33 por 100) entre la

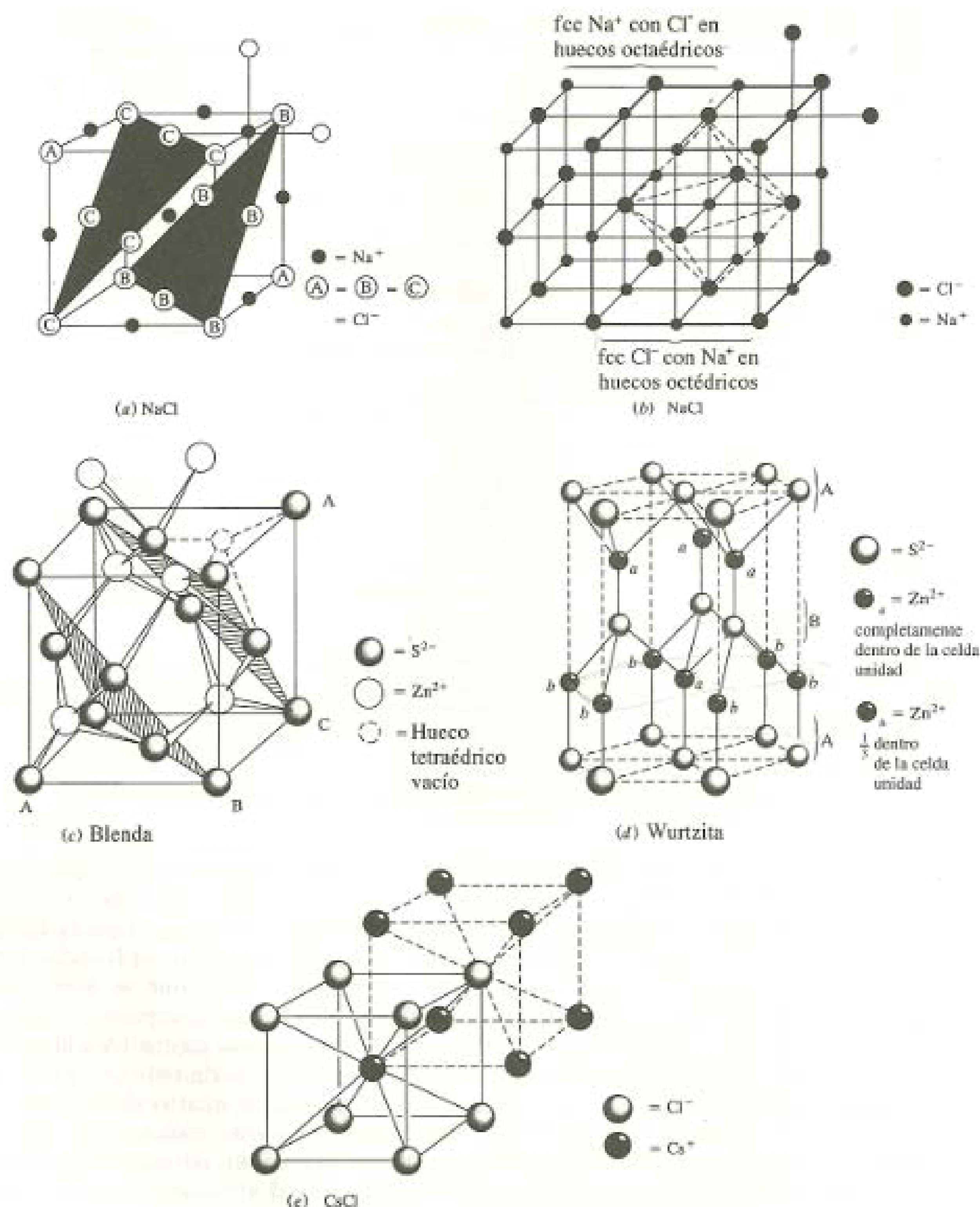


Figura 7.22. Estructuras tipo AB. (*a*) NaCl señalando las capas ABCABC de los aniones cloruro con cationes sodio en los huecos octaédricos. (*b*) NaCl visto como fcc Cl^- con Na^+ en los huecos octaédricos, o viceversa. (*c*) Blenda con los Zn^{2+} ocupando la mitad de los huecos tetraédricos en la estructura fcc de S^{2-}. (*d*) Wurtzita con los Zn^{2+} ocupando la mitad de los huecos tetraédricos en la estructura ehc de S^{2-}. (*e*) CsCl con los Cs^+ en los huecos cúbicos del Cl^-, o viceversa. [Referencia 18.]

estructura conocida y la relación de radios calculada para las estructuras blenda y wurtzita. Una razón importante para explicar esta débil correlación parece ser el carácter covalente de los enlaces en cristales de este tipo. Existe la evidencia de que en el sulfuro de zinc, los átomos de zinc y azufre, adoptan orbitales híbridos sp^3 y el compuesto debería describirse igual que el diamante, como una red infinita covalente más que como una red iónica pura.

El cloruro de cesio tiene una relación de radios de 1,08 porque, utilizando los radios de Shannon-Prewitt, el catión cesio es más grande que el anión cloruro. En este caso deberíamos calcular r^-/r^+ (= 0,93) y asumir que los cationes forman una red de tipo A y que los cloruros ocupan los huecos adecuados. Nota que 0,93 pertenece al hueco cúbico/N.C. = 8 como se observa en la Tabla 7.3. Como muestra la Figura 7.22*e*, los iones cesio forman una red cúbica simple y los aniones cloruro ocupan los huecos cúbicos. Alternativamente, los aniones cloruro pueden dibujarse como formando la red de tipo A con los cationes cesio en los huecos cúbicos. Utilizando las líneas continuas como la celda unidad, observa que el número de coordinación de ambos, catión y anión, es 8. Nota también que hay un total de un $[8(\frac{1}{8})]$ cloruro por celda unidad y, por supuesto, un catión cesio en el cuerpo de acuerdo con una estequiometría de 1:1. La Tabla 7.8 muestra que para la estructura del CsCl se da la máxima correlación (100 por 100) entre la estructura conocida y la relación de radios calculada.

La Tabla 7.8 también muestra un número de compuestos que adoptan las estructuras AB. La estructura del diamante se recoge como una estructura blenda donde, por supuesto, todas las esferas tienen el mismo tamaño. Refirámonos a la Figura 7.3*a* y veamos si puedes confirmar esta comparación. La situación también es consistente con el carácter covalente tanto del diamante como del sulfuro de zinc.

tructuras AB_2

La Tabla 7.9 y la Figura 7.23 nos suministran información y dibujos de las estructuras AB_2. Antes de considerar por turnos cada una de ellas, vamos a mirar con más detalle la relación entre los números de coordinación del catión y el anión.

En los compuestos AB los números de coordinación de cada ion eran idénticos. Esto viene a ser una aplicación de la relación encontrada en la Ecuación (7.6).

(N.C. de A) × (n.º de A en la fórmula) = (N.C. de B) × (n.ºde B en la fórmula) (7.6)

Puesto que el número de esferas A es igual al de las esferas B en los compuestos AB, los números de coordinación también son iguales.

La fluorita, CaF_2, muestra una relación de radios de 0,96, lo que predice que los iones calcio ocuparán los huecos cúbicos formados por los aniones fluoruro. Deberías notar en la Figura 7.23*a* que los iones calcio ocupan de

Tabla 7.9. Redes del tipo AB_2: relaciones de radios, estructuras y números de coordinación

Estructura	r^+/r^-*	Aniones		Cationes	
		Estructura	N.C.	Estructura	N.C.
Fluorita (CaF_2)	$\frac{1{,}14}{1{,}19} = 0{,}69$	1. Cúbica simple 2. Todos los tetraédricos	4	1. La mitad de los huecos cúbicos 2. fcc	8
Yoduro de cadmio (CdI_2)	$\frac{1{,}09}{2{,}06} = 0{,}53$	ehc	3	La mitad de los huecos octaédricos	6
Rutilo (TiO_2)	$\frac{0{,}745}{1{,}26} = 0{,}59$	Tetragonal simple	3	Huecos octaédricos	6

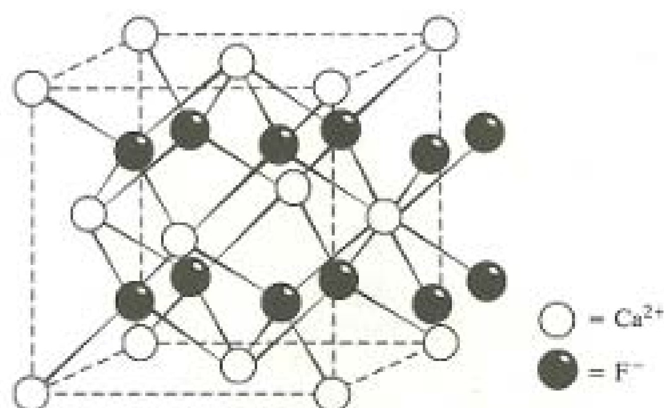
* Radios iónicos de Shannon-Prewitt para N.C. = 6.

hecho esos lugares. Sin embargo, como requiere la estequiometría (ver Problema 7.28), la mitad de los huecos cúbicos están desocupados. La celda unidad de la red, por tanto, no puede ser la cúbica simple de fluoruros con un calcio en el centro. Sin embargo, una celda unidad más grande de iones calcio fcc con fluoruros ocupando los huecos tetraédricos, es la descripción más adecuada. Nota que el número de coordinación de los fluoruros es 4, lo que está de acuerdo con la Ecuación (7.6). La Tabla 7.10 indica que hay un 90 por 100 de correlación entre la estructura cristalina conocida y la relación de radios calculada para compuestos que adoptan la estructura tipo fluorita.

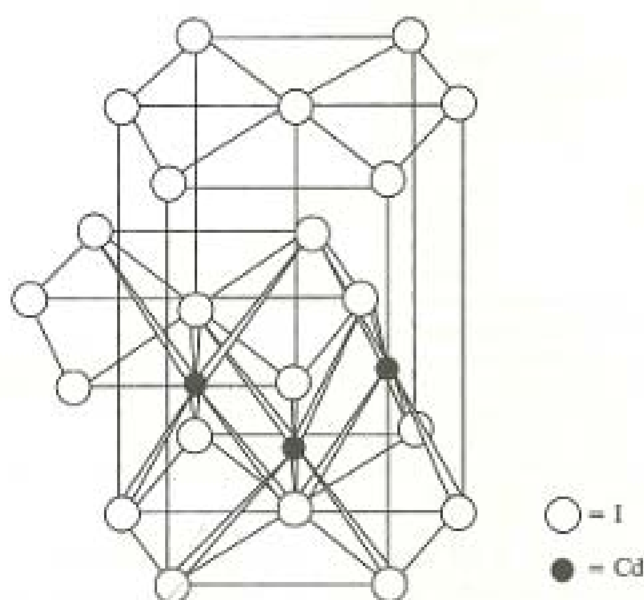
El yoduro de cadmio, CdI_2, tiene una relación de radios de 0,53, lo cual predice que los cationes cadmio ocuparán los huecos octaédricos. La Figura 7.23*b* muestra la estructura resultante. Otra vez, por razones estequiométricas (ver Problema 7.28), sólo la mitad de los huecos octaédricos se pueden ocupar. Nota que los yoduros están empaquetados hexagonalmente y que los huecos octaédricos ocupados se encuentran en capas. Una inspección más cercana de esta red muestra que las capas yoduro donde hay cationes cadmio ocupando huecos octaédricos, están más juntas que aquellas donde los huecos octaédricos están vacíos. Esto ciertamente tiene sentido desde un punto de vista electrostático. La correlación entre la estructura conocida y la relación de radios calculada para la estructura CdI_2 es de un 74 por 100.

La estructura rutilo del dióxido de titanio, TiO_2, no es de empaquetamiento compacto. La relación de radios de 0,59 cae en la región octaédrico/N.C. = 6, y el dibujo de la estructura en la Figura 7.23*c* muestra que efectivamente está en este caso. Nota que no es una celda unidad cúbica sino tetragonal (ver Figura 7.16). El número de coordinación de los óxidos es 3, lo cual está de acuerdo con la ley establecida anteriormente. La correlación entre la estructura conocida y la calculada por la relación de radios es del 75 por 100 para la estructura rutilo.

(*a*) Fluorita, CaF_2



(*b*) CdI_2



(*c*) Rutilo, TiO_2

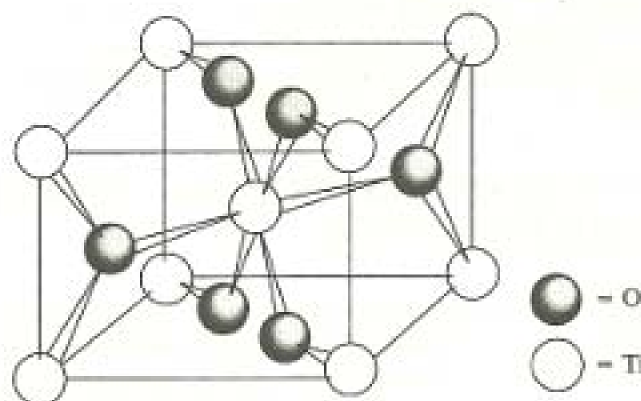


Figura 7.23. Estructuras del tipo AB_2. (*a*) Fluorita, CaF_2, con los F^- ocupando todos los huecos tetraédricos en la estructura fcc de Ca^{2+} o con los Ca^{2+} ocupando la mitad de los huecos cúbicos en una cúbica simple de F^-. (*b*) Yoduro de cadmio, CdI_2, con los Cd^{2+} ocupando la mitad de los huecos octaédricos de la estructura ehc de I^-. (*c*) Rutilo, TiO_2, con los Ti^{4+} ocupando huecos octaédricos en una distribución de empaquetamiento no compacto de iones oxígeno.

Tabla 7.10. Compuestos con estructuras tipo AB_2

Estructura	**Compuestos**	**Porcentaje de correlación***
Fluorita	MF_2 (M = Ca, Cd, Hg, Sn) MCl_2 (M = Sr y Ba) MO_2 (M = Po, Zr, Hf, Ce, Pr, y varios actínidos) Dihidruros de metales de transición	90
Antifluorita†	M^I_2X (M^I = Li, Na, K; X = 0, S, Se, Te) Rb_2X (X = O, S)	50
Yoduro de cadmio	MBr_2 (M = Mg, Fe, Co, Ni, Cd) MCl_2 (M = Ti, V) MI_2 (M = Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Pb) $M(OH)_2$ (M = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cd) MS_2 (M = Ti, Zr, Pt, Sn) MSe_2 (M = Ti, V) MTe_2 (M = Ti, V, Co, Ni)	74
Rutilo	MF_2 (M = Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) MO_2 (M = Si, Ge, Sn, Pb, Te, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Mo, Os, Ir, Ce)	75

* Porcentaje de compuestos para los cuales la relación de radios se corresponde con (es decir, es consistente con) la estructura conocida. Tomado de L. C. Nathan, *J. Chem. Educ.*, 62(3):215 (1985). Radios de Shannon-Prewitt para N.C. = 6 utilizados para todos los casos. Los resultados sólo mejoran ligeramente cuando se utilizan radios donde el número de coordinación correcto de cada ion se tiene en cuenta.

† En la estructura de la antifluorita las posiciones de los cationes y los aniones son opuestas a las de la fluorita.

La Tabla 7.10 muestra algunos compuestos que adoptan las estructuras AB_2 mostradas. Se incluye la estructura antifluorita en donde la posición de los cationes y los aniones es inversa a la de la fluorita. Un ejemplo sencillo de antifluorita es el óxido de litio, Li_2O, en el cual los aniones oxígeno están empaquetados cúbicamente (cúbica centrada en las caras) con los cationes litio, más pequeños, ocupando todos los huecos tetraédricos.

7.4. ESTRUCTURAS QUE INVOLUCRAN MOLECULAS E IONES POLIATOMICOS

Ya hemos discutido algunos de los tipos de estructuras AB_n más comunes en los cuales los puntos de la red representan las posiciones de átomos o iones. Cuando las especies monoatómicas son reemplazadas por especies poliatómicas, la situación puede volverse significativamente más compleja y generalmente más allá del alcance de este texto. Hay, sin embargo, algunos ejemplos donde estas entidades poliatómicas simplemente adoptan formaciones directamente análogas a aquellas que acabamos de discutir. Por ejemplo, el dióxido de carbono sólido, el hielo seco, mostrado en la Figura 7.24*a*, es justamente una estructura centrada en las caras de moléculas de CO_2.

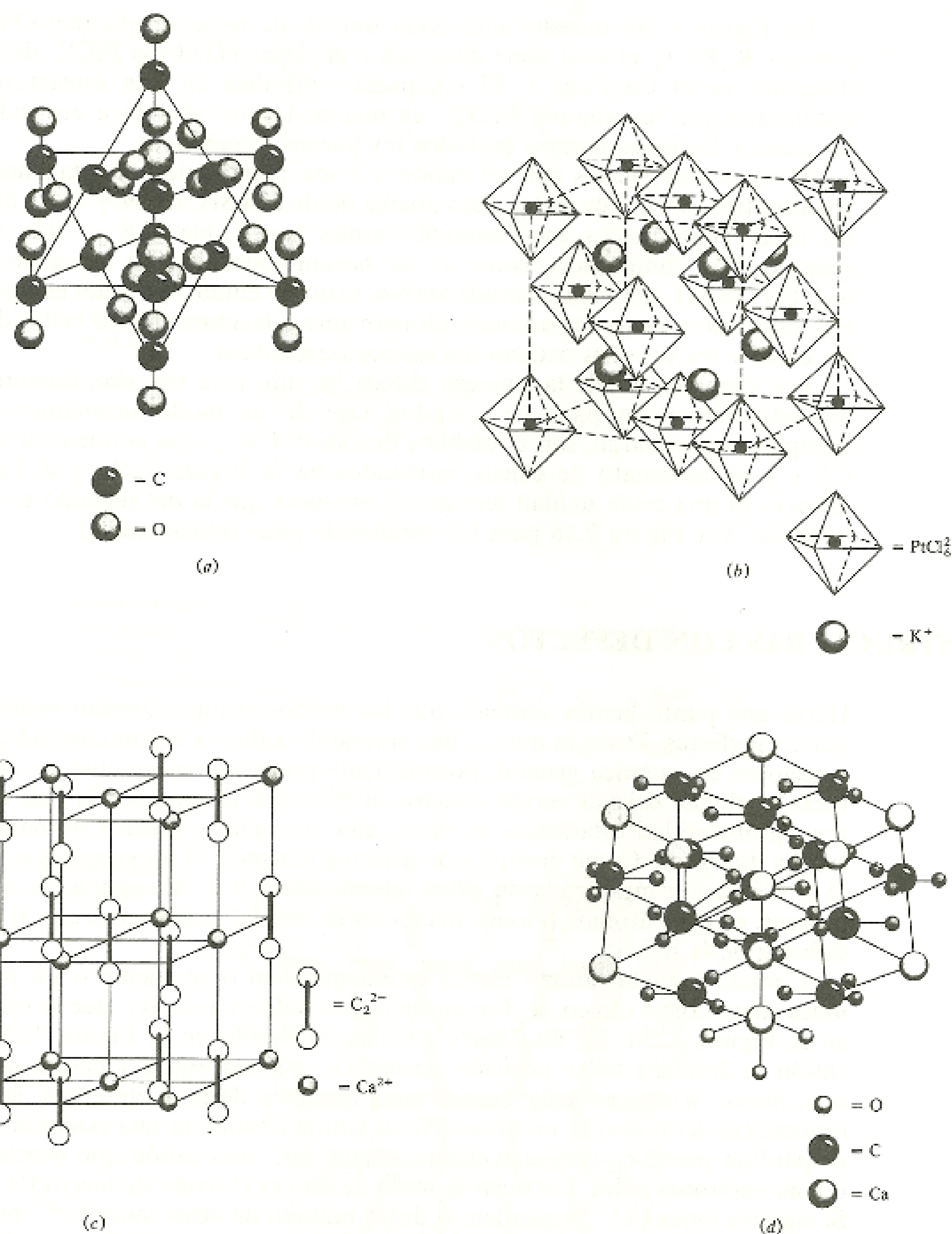


Figura 7.24. Estructuras con moléculas o iones poliatómicos. (*a*) Hielo seco, CO_2(s), con moléculas de CO_2 en una distribución fcc. (*b*) Hexacloroplatinato(IV) de potasio, K_2PtCl_6, en una estructura de antifluorita con los K^+ ocupando todos los huecos tetraédricos en la estructura fcc $PtCl_6^{2-}$. (*c*)

La Figura 7.24*b* muestra una celda unidad de hexacloroplatinato(IV) de potasio, K_2PtCl_6, el cual tiene un anión complejo octaédrico $PtCl_6^{2-}$ del tipo discutido en el Capítulo 3. El compuesto cristaliza en una estructura de antifluorita con los aniones $PtCl_6^{2-}$ en una celda unidad cúbica centrada en las caras y los iones potasio en todos los huecos tetraédricos.

Muchos compuestos con un catión y/o ion poliatómico adoptan una estructura tipo cloruro de sodio. Esto abarca desde el KSH, KCN, y FeS_2, donde los iones poliatómicos son bastante simples (ver Tablas 7.8 y 7.10), a un ejemplo más complicado, como el de hexaminocobalto(III) hexaclorotalato(III), $[Co(NH_3)_6][TlCl_6]$, donde ambos, catión y anión, son iones complejos. En todos estos casos los aniones adoptan una estructura cúbica centrada en las caras y los cationes ocupan los huecos octaédricos.

Los ejemplos donde la simetría cúbica ha sido rota son simplemente demasiado numerosos para ser tratados aquí de un modo sistemático. Dos ejemplos, sin embargo, son el carburo de calcio, CaC_2 (que contiene al anión C_2^{2-}), y el carbonato de calcio, mostrados en la Figura 7.24*c* y *d*. La del primero es una celda unidad tetragonal, mientras que la del segundo es romboédrica. Ver Figura 7.16 para los detalles de estas celdas unidad.

ESTRUCTURAS CON DEFECTOS

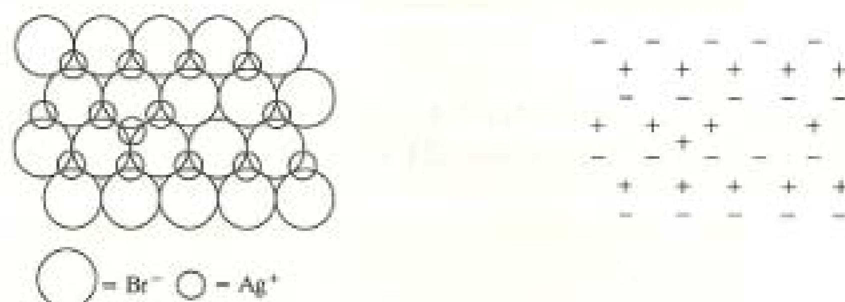
Hasta este punto hemos asumido que los sólidos siempre forman redes cristalinas perfectas. Dado lo que ya has aprendido sobre la espontaneidad de las reacciones en química general, posiblemente podrías predecir que las estructuras en donde existan varios defectos distribuidos al azar por la red, tienen gran probabilidad estadística, es decir, alta entropía, y pueden formarse sin mucha dificultad. Como ejemplos de defectos tenemos: 1) las vacantes simples; 2) la ocupación inesperada de sitios intersticiales; 3) la incorporación de impurezas, esto es, átomos o iones diferentes de los del cristal madre, y 4) otros defectos de la red.

Cuando falta un átomo en un cristal metálico o covalente o un par de iones en un cristal iónico, se dice que existe un *defecto Schottky*, que se muestra en la Figura 7.25*a*. En un *defecto Frenkel*, mostrado en la Figura 7.25*b*, un catión se desplaza de su posición normal en una red iónica y pasa a ocupar otro hueco, o una *posición intersticial*. En ambos defectos descritos, la estequiometría del cristal se mantiene. Si un catión abandona una posición dada, su pérdida puede equilibrarse eléctricamente por otro catión que pierda uno o más electrones extra. Un buen ejemplo de esto es el óxido de hierro(II), FeO. Si algunos iones Fe^{2+} se pierden, el doble número de otros iones Fe^{2+} pueden oxidarse a Fe^{3+}, de tal forma que se mantenga la neutralidad, sin embargo, se produce una relación oxígeno/hierro un poco mayor de 1. Por esta razón, la estequiometría del óxido de hierro(II) es habitualmente $Fe_{0.95}O$. Este es un buen ejemplo de *compuesto no estequiométrico* (aquel en el que no hay una relación sencilla entre átomos), y se muestra una parte de una capa de la red cristalina del FeO en la Figura 7.25*c*.

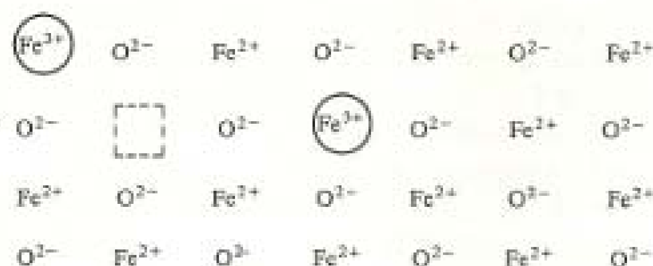
(*a*) Defecto Schottky en el NaCl



(*b*) Defecto Frenkel en el AgBr



(*c*) Representación de una capa en el $Fe_{0.95}O$ no estequiométrico



(*d*) Dislocación de arista

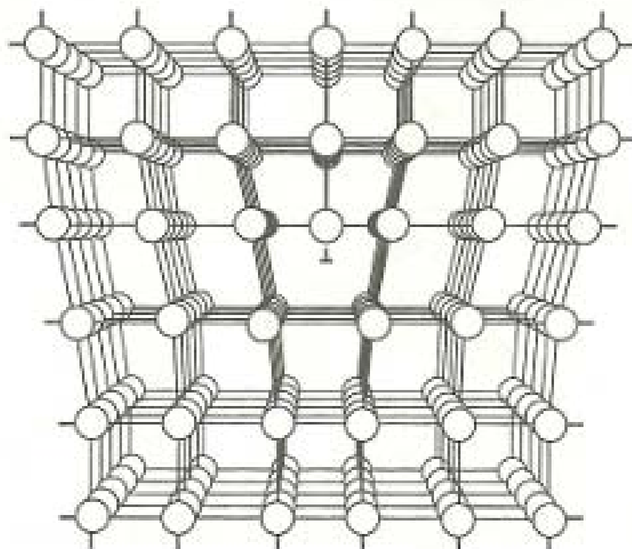


Figura 7.25. Estructuras de estado sólido con defectos, incluyendo (*a*) defecto Schottky, (*b*) defecto Frenkel, (*c*) $Fe_{0.95}O$ no estequiométrico, y (*d*) dislocación de arista. [(*a*),(*b*), Ref. 2, páginas 230, 231; (*d*), Ref. 18.]

Cuando un ion, átomo o molécula dado se reemplaza por un elemento o compuesto diferente, pero de tamaño similar, la muestra es impura. Esto es algo común en la naturaleza y se produce a menudo en algunas piedras preciosas como los rubíes y las esmeraldas. (Ver Capítulo 14, pág 436.) Ocasionalmente las muestras se «dopan» a propósito con una impureza elegida para conseguir una propiedad dada. Investigaremos este proceso detalladamente cuando discutamos los semiconductores en el Capítulo 15. Hay una variedad de defectos en las redes que dependen de las condiciones presentes cuando ocurrió la cristalización. Uno de esos defectos, la *dislocación de arista* en un cristal metálico, se muestra en la Figura 7.25*d*.

5. ESTRUCTURA ESPINELA: QUE RELACIONA EFECTOS DE CAMPOS CRISTALINOS CON ESTRUCTURAS DE ESTADO SOLIDO

Si ya has estudiado la teoría del campo cristalino (Capítulo 4), estás ahora en disposición de utilizar conjuntamente la teoría del campo cristalino y las estructuras de estado sólido para lograr una mejor comprensión de un tipo de compuestos llamados *espinela*. El $MgAl_2O_4$ es representativo de este tipo de compuestos, que responden generalmente a la fórmula $A^{II}B_2^{III}O_4$. Los aniones oxígeno se encuentran empaquetados de forma cúbico compacta (cúbica centrada en las caras), y en una espinela *normal*, los cationes A(II) ocupan un octavo de los huecos tetraédricos. En la Figura 7.26 se muestra una sección de la red. Asegúrate de verificar que esta figura y las fracciones de huecos ocupados de la parte superior tienen la estequiometría correcta (un A para cuatro oxígenos; dos B para cuatro oxígenos) (ver Problema 7.45). Mientras que la mayoría de los más de cien compuestos clasificados como espinelas son normales, una significante minoría son *inversas*, en las cuales la mitad de los cationes B(III) han intercambiado sus posiciones con todos los cationes A(II). ¿Por qué pasa esto?

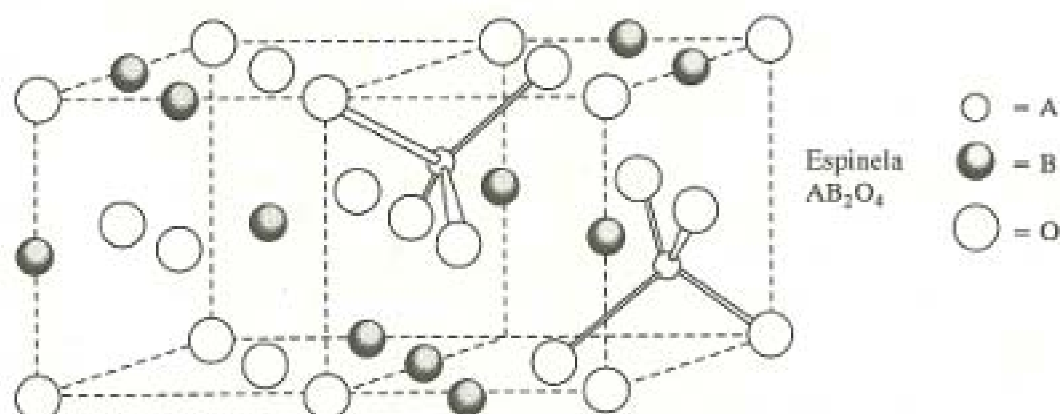
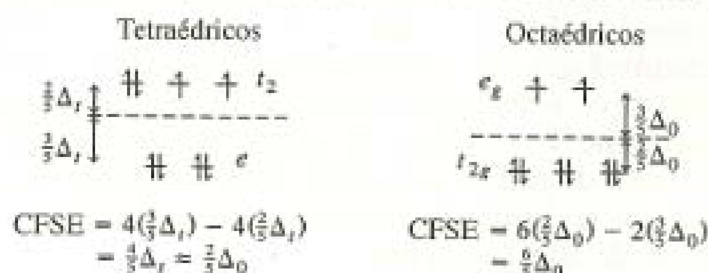


Figura 7.26. Porción espacial de una estructura espinela ($A^{II}B_2^{III}O_4$) que muestra los cationes A(II) (círculos pequeños vacíos) ocupando dos de las dieciséis posibles posiciones tetraédricas (o un octavo de los huecos tetraédricos) y los cationes B(III) (círculos pequeños sólidos) ocupando cuatro de las ocho posibles posiciones octaédricas (o la mitad de los huecos octaédricos). [Ref. 19.]

Un factor importante para determinar si una espinela va a ser normal o inversa es la energía de estabilización del campo cristalino (CFSE)* de los cationes que ocupan los huecos tetraédricos y octaédricos. Elijamos como ejemplo el $NiFe_2O_4$. El Ni^{2+} tiene una configuración d^8. ¿Preferirá el hueco tetraédrico que ocuparía en una situación normal o puede que sea más estable en un hueco octaédrico? Como hemos desarrollado en la Sección 4.3, la CFSE se calcula como muestra la Figura 7.27*a*. Nota que los oxígenos son ligandos de campo débil, y como siempre, el desdoblamiento de los orbitales *d* en un campo octaédrico es aproximadamente el doble que en un campo tetraédrico de los mismos ligandos. El resultado es una mayor energía de estabilización si el Ni^{2+} ocupa una posición octaédrica. Un cálculo similar para el Fe^{3+}, configuración d^5, se da en la Figura 7.27*b*, e indica que el Fe^{3+} no muestra preferencias basadas en la CFSE. Consecuentemente, si el Ni^{2+} ocupa las posiciones octaédricas en vez de la mitad de iones Fe^{3+}, resultará una estructura más estable. De hecho, el $NiFe_2O_4$ adopta una estructura de espinela inversa: los iones Ni^{2+} ocupan una cuarta parte de los huecos octaédricos, mientras que el Fe^{3+} ocupa una cuarta parte de los huecos octaédricos y una octava parte de los tetraédricos.

Nota que los cálculos y conclusiones expuestos suponen que el resto de factores energéticos se mantienen constantes. Esto parece un caso donde se ha simplificado en exceso el problema, sin embargo, la correlación entre las estructuras reales y las predichas es extraordinariamente buena. Este es un caso más donde la extraordinaria honradez de la teoría del campo cristalino hace un trabajo excelente prediciendo las propiedades de compuestos de coordinación.



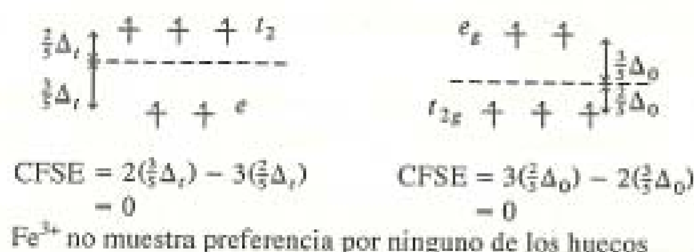


Figura 7.27. Cálculo de la energía de estabilización del campo cristalino (CFSE) del (*a*) Ni^{2+} (d^8) y (*b*) Fe^{3+} (d^5) en huecos tetraédricos y octaédricos en campo débil.

* *Nota del traductor.* CFSE: *crystal field stabilization energy.* Se mantiene el acrónimo inglés.

RESUMEN

Los cristales iónicos, metálicos, covalentes y atómico-moleculares se clasifican por el tipo de fuerzas que mantienen unidos a sus constituyentes. Los cristales iónicos se caracterizan por fuerzas electrostáticas no direccionales entre los iones, mientras que los cristales metálicos se describen como un mar de electrones que rodea una red de cationes. Los cristales covalentes presentan entrelazamiento de enlaces covalentes direccionales, mientras que los cristales atómico-moleculares se mantienen unidos por fuerzas intermoleculares entre los átomos o moléculas discretas.

Las estructuras de estado sólido se describen suponiendo que los átomos, iones o moléculas actúan como esferas rígidas empaquetadas de diversas maneras. La geometría de las estructuras se resume en términos de celdas unidad de las redes espaciales totales. En una red de tipo A, todos los átomos, iones o moléculas son idénticos. Las redes cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo (ccc), el empaquetamiento cúbico compacto (ecc) y el empaquetamiento hexagonal compacto (ehc) están entre las más comunes de las redes de tipo A. El empaquetamiento cúbico compacto corresponde a un esquema de empaquetamiento ABCABC y a una celda unidad cúbica centrada en las caras. El empaquetamiento hexagonal compacto corresponde a un esquema de empaquetamiento ABABAB. La geometría de una red se caracteriza por el número de coordinación de las esferas, el número de esferas por celda unidad, la fracción de esfera ocupada y la expresión para el cálculo de la densidad.

En una estructura de tipo AB_n hay dos tipos de átomos, iones o moléculas. Las esferas más grandes se visualizan normalmente como formando una red de tipo A, mientras que las pequeñas ocupan alguna fracción de los huecos (cúbicos, octaédricos o tetraédricos) de dicha red. Qué huecos son ocupados se predice mediante la relación de radios de ambas esferas. Para cristales iónicos, la relación de radios se calcula normalmente como el radio del catión respecto al del anión. Los radios iónicos se conocieron por estudios de difracción de rayos X de alta resolución.

Entre las redes AB más comunes se incluyen las de las estructuras del cloruro de sodio o sal de roca, del CsCl, y las formas blenda y wurtzita del sulfuro de zinc. Las redes AB_2 incluyen la fluorita, el yoduro de cadmio, y la estructura del rutilo. Cada una de ellas se caracteriza por una relación de radios, así como por la estructura y el número de coordinación de ambos cationes y aniones. Muchas estructuras que incluyen moléculas e iones poliatómicos también pueden describirse por medio de los tipos de redes que acabamos de mencionar.

Entre los distintos defectos que existen en las estructuras de estado sólido se incluyen los defectos Schottky y Frenkel, que pueden conducir a compuestos no estequiométricos.

Las estructuras de las espinelas, $A^{II}B_2^{III}O_4$, se determinan no sólo por el radio de los iones involucrados, sino también por las energías de estabilización del campo cristalino de los cationes que ocupan los huecos octaédricos o tetraédricos en la red de empaquetamiento cúbico compacto de los iones

oxígeno. Estas estructuras ofrecen la oportunidad de combinar el conocimiento de la teoría del campo cristalino obtenida en capítulos anteriores, con el conocimiento de las estructuras de estado sólido tratadas en este capítulo.

PROBLEMAS

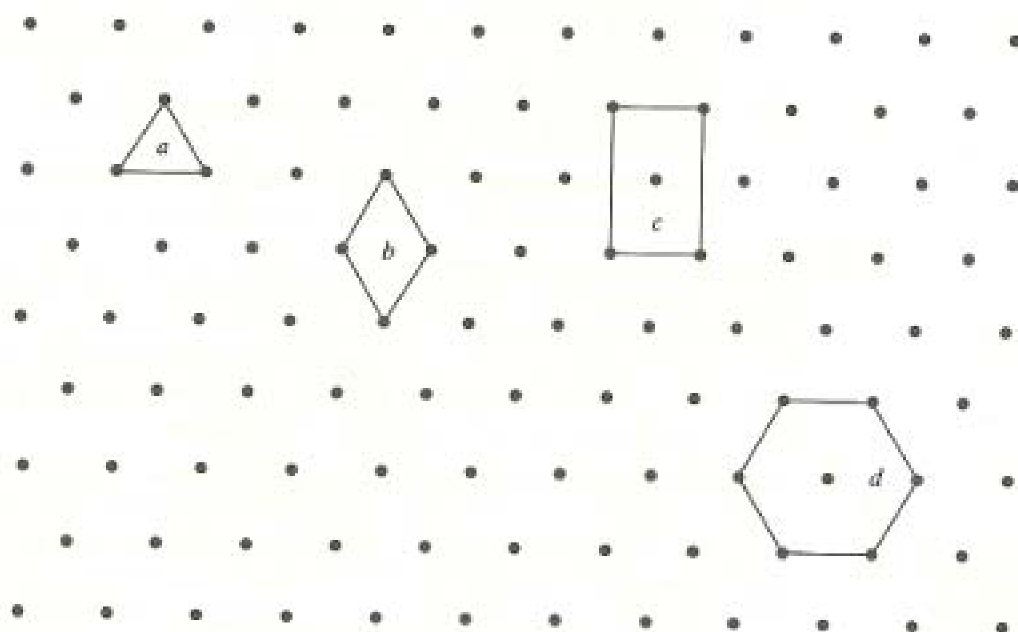
7.1. Define cuidadosamente y da un ejemplo de cristales metálicos, covalentes, y atómico-moleculares.

7.2. ¿Qué tipos de cristales forman los siguientes elementos y compuestos sólidos: C, Na, CO_2, Na_2O, NH_3, NH_4Cl, Kr, KrF_6, Br_2, BrF_3, LiBr? En cada caso di cuál es el tipo de fuerzas entre las partículas que componen el cristal.

7.3. Define brevemente y muestra un diagrama que ilustre (*a*) las fuerzas de dispersión de London (*b*), las fuerzas dipolo-dipolo, y (*c*) los enlaces de hidrógeno.

7.4. Cuando el hielo se derrite algunas moléculas individuales de agua dejan de estar unidas por enlaces de hidrógeno. Usando esta información y la Figura 7.4*b*, especula por qué la densidad del agua es mayor que la del hielo.

7.5. Dada la siguiente formación bidimensional de puntos y algunas posibles celdas unidad, discute las ventajas y los inconvenientes de cada posible celda unidad. ¿Cuál de ellas crees que es la mejor elección?



7.6. Cuando describimos la red cúbica centrada en el cuerpo, hicimos notar que el átomo del centro tenía un número de coordinación 8. Utilizando la Figura 7.8*a* como guía, dibuja un diagrama extenso de la red espacial centrada en el cuerpo y demuestra que los átomos de las aristas también tienen de número de coordinación 8.

7.7. Dada una distribución de átomos en una red cúbica centrada en las caras en la cual los átomos de los vértices son de tipo A y aquellos en los centros de las caras son de tipo B, ¿cuál es la fórmula empírica del compuesto en términos de A y B? ¿Es la cúbica centrada en las caras la descripción más adecuada de esta ordenación? ¿Por qué?

7.8. Dada la celda unidad ortorrómbica de base centrada que encontramos en la Figura 7.16, ¿cuántas partículas hay por celda unidad?

7.9. Cuenta brevemente cómo calcular el número de átomos que hay en una celda unidad de una ordenación hexagonal compacta de átomos.

7.10. Supón que tienes una ordenación mixta hexagonal compacta donde la celda unidad tiene todos los átomos de los vértices y las caras de tipo A y todos los interiores de tipo B. ¿Cuál es la fórmula empírica?

***7.11.** Supón que tienes esferas rígidas de radio r en contacto unas con otras en un empaquetamiento hexagonal compacto.

(*a*) Calcula el volumen de la celda unidad de dicha ordenación.
(*b*) Calcula la fracción de dicho volumen que está de hecho ocupada por las esferas. (Sugerencia: primero determina la altura de la celda unidad y luego el área de su sección transversal.)

7.12. El oro cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras. La longitud observada de la celda unidad es de 4,070 Å.

(*a*) Calcula el radio de un átomo de oro.
(*b*) Calcula la densidad del oro en gramos por centímetro cúbico.

7.13. El aluminio cristaliza según una estructura cúbica centrada en las caras. Si la densidad observada del aluminio es de 2,70 g/cm^3, ¿qué puedes predecir para la dimensión de la celda unidad? (en unidades Angstrom).

7.14. El europio cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo. La densidad del europio es de 5,26 g/cm^3.

(*a*) Calcula la longitud de la arista de la celda unidad.
(*b*) Calcula un valor para el radio atómico del europio.

7.15. El diagrama de polvo de difracción de rayos X del kriptón sólido muestra que esta sustancia exhibe un empaquetamiento cúbico compacto. La densidad del kriptón sólido es de 3,5 g/cm^3.

(*a*) ¿Cuántos átomos de kriptón están presentes en una celda unidad?
(*b*) ¿Cuáles son las dimensiones de la celda unidad para el kriptón sólido?
(*c*) Estima el radio del átomo de kriptón.

7.16. El magnesio metal está muy próximo a una ordenación de átomos hexagonal compacta. Los estudios de rayos X muestran que la distancia Mg-Mg es de 3,203 Å. Calcula un valor para la densidad del magnesio metálico. (La densidad observada es de 1,745 g/cm^3.)

7.17. Muestra cómo los huecos (*a*) triangulares y (*b*) tetraédricos en un empaquetamiento compacto pueden acomodar esferas con radios respectivos de 0,155 y 0,23.

7.18. Dibuja un diagrama apropiado y calcula la relación de radios de un hueco cúbico.

7.19. ¿Cuántas unidades de la fórmula MX hay por celda unidad en las estructuras (*a*) blenda y (*b*) wurtzita?

*7.20. ¿Cuántas unidades de la fórmula MX_2 hay por celda unidad en las estructuras (*a*) de la fluorita y (*b*) del rutilo?

7.21. Dado que la densidad de la fluorita es de 3,18 g/cm^3 y que la distancia interiónica Ca-F es de 2,37 Å, calcula el número de Avogadro.

7.22. Usando la relación de radios sugiere una estructura probable para cada uno de los siguientes cristales de tipo AB:

(*a*) BeO	(*e*) AgCl
(*b*) BeS	(*f*) AgBr
(*c*) MgO	(*g*) AgI
(*d*) MgS	(*h*) TlCl

Utilizando la Tabla 7.8 determina cuál de tus sugerencias es correcta.

7.23. Utilizando la relación de radios sugiere una estructura probable para los siguientes cristales iónicos de tipo AB_2:

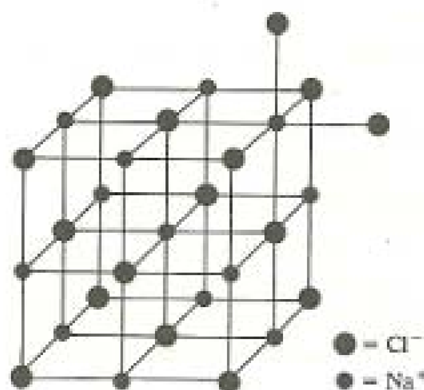
(*a*) $SrCl_2$	(*d*) SnS_2
(*b*) Li_2O	(*e*) MgF_2
(*c*) K_2O	(*f*) MgI_2

Utilizando la Tabla 7.10 determina cuál de tus sugerencias es correcta.

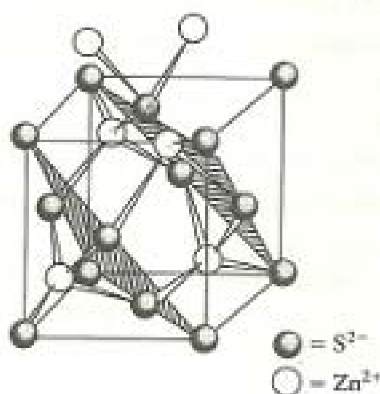
7.24. El cesio y el oro forman un compuesto iónico, Cs^+Au^-, con una distancia cesio-oro de 3,69 Å, ¿qué tipo de red adoptará el CsAu?

7.25. Tras el Problema 7.26 se reproduce una parte de la estructura del NaCl. ¿Qué red del tipo A adoptan los aniones Cl^-? Describe esta red en términos de esquema de capas ABCD, etc. ¿Qué tipos de huecos están ocupados por los cationes Na^+? Marca todos los huecos tetraédricos y octaédricos desocupados en la figura.

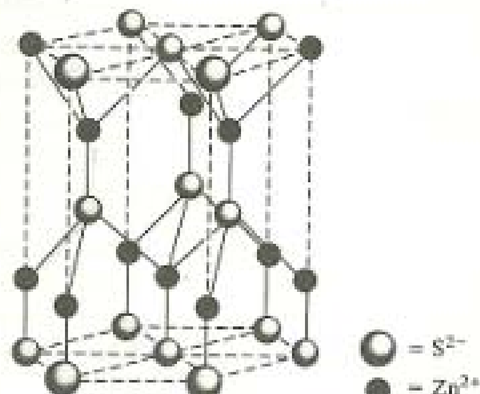
7.26. A continuación se reproduce una parte de la blenda ZnS. ¿Qué tipo de red adoptan los aniones S^{2-}? Describe esta red en términos de esquema de capas ABCD, etc. ¿Qué tipo de huecos ocupan los cationes Zn^{2+}? Marca todos los huecos tetraédricos y octaédricos desocupados en la figura.



NaCl



Blenda



Wurtzita

7.27. En la estructura de la blenda, los huecos tetraédricos ocupados forman un tetraedro. ¿También esto es cierto en la estructura de la wurtzita? Si es así, marca el tetraedro en la estructura de la wurtzita que se encuentra arriba. Si no es así, ¿forman los huecos tetraédricos ocupados alguna otra figura tridimensional corriente? ¿Cuál?

7.28. Cuando discutimos las estructuras de la fluorita y del yoduro de cadmio citamos un requerimiento estequiométrico como la razón de que sólo la mitad de los huecos cúbicos u octaédricos estuviesen ocupados por los cationes. Determina la estequiometría que resultaría si los cationes ocupasen:

(*a*) Todos los huecos cúbicos en la fluorita.
(*b*) Todos los huecos octaédricos en el yoduro de cadmio.

7.29. Muchos compuestos de tipo MX con N.C. = 6 tienen la estructura del NaCl, mientras pocos tienen la estructura del NiAs en la cual los átomos As adoptan una red de tipo A con empaquetamiento hexagonal compacto y los átomos Ni ocupan los huecos octaédricos. ¿Cuántas unidades de la fórmula NiAs hay por celda unidad de esta estructura?

7.30. Los radios iónicos (para N.C. = 6) del Cs^+ y del F^- son 1,81 y 1,19 Å respectivamente. Utilizando la relacion de radios como ayuda a tus razonamientos, dibuja un diagrama que muestre una estructura razonable para el CsF. ¿Se te ocurre otra estructura que sea coherente con el concepto de relación entre radios?

7.31. El fluoruro de potasio, KF, tiene una estructura cristalina del tipo sal de roca. La densidad del KF es de 2,468 g/cm^3.

(*a*) Calcula las dimensiones de la celda unidad del KF.
(*b*) Escribe una expresión que permita calcular la fracción de espacio ocupada por el mencionado cristal de KF.
(*c*) ¿Te sorprendería que el resultado de este cálculo mostrase una fracción mayor de 0,75? ¿Por qué?

7.32. Si se aplican altas presiones a un compuesto MX, ¿qué estructura, CsCl o NaCl, resultaría favorecida?

7.33. Un sólido particular tiene una estructura en la que los átomos W están colocados en los vértices de un cubo, los átomos O en los centros de las aristas, y los átomos Na en los centros de las caras. La arista del cubo es de 3,86 Å.

(*a*) ¿Cuál es la fórmula de este material?
(*b*) ¿Cuál es la densidad teórica?

7.34. Calcula el volumen y la densidad del KCl. (Sugerencia: trabaja sólo con una celda unidad.)

7.35. Estima la densidad del MgO utilizando los radios para determinar las dimensiones de la celda y el número de unidades de la fórmula por cada celda unidad.

***7.36.** Calcula la densidad del CaF_2. La densidad experimental es de 3,180 g/cm^3.

***7.37.** Consultando, si es posible, modelos de las estructuras del arseniuro de níquel y del cloruro sódico, especula sobre por qué la mayoría de los compuestos de tipo MX con N.C. = 6 adoptan la estructura del NaCl en vez de la del NiAs. Específicamente, ¿qué características de la estructura del NiAs limitan su aparición?

***7.38.** Utilizando la relación de radios, predice qué estructura adoptará el RbBr. Justifica brevemente tu predicción. Utilizando la estructura que has predicho, calcula un valor para la densidad del RbBr(s). El valor experimental es de 3,35 g/cm^3. Calcula el porcentaje de diferencia entre tu valor y el dado. Supón que las reglas de la relación de radios se violan para el RbBr y que adopta una estrutura de sal de roca. Calcula una densidad para esta estructura del RbBr.

El catión amonio es casi esférico y tiene un radio estimado de 1,37 Å. Sugi estructuras probables para el yoduro de amonio, cloruro y fluoruro, NH Utilizando la Tabla 7.8 determina cuál de tus sugerencias es correcta.

El anión hidróxido es casi esférico y tiene un radio estimado de 1,33 Å. Sugi estructuras probables para los hidróxidos de magnesio y calcio, $M(OH)_2$. U lizando la Tabla 7.10 determina cuál de tus sugerencias es correcta.

El $NaSbF_6$ (densidad = 4,37 g/cm^3) adopta una estructura de sal de roca asumimos que el catión es esférico, calcula el radio del SbF_6^-. (Sugeren utiliza el radio del Na^+, la densidad, el peso fórmula, y el número de fórmu por celda unidad.)

¿Cómo podría aparecer un compuesto de estequiometría $Cu_{1,77}S$? Los esta de oxidación más frecuentes del cobre son +1 y +2.

Especula sobre la razón(es) de por qué los óxidos de metales de transición con mayor frecuencia no estequiométricos en comparación con los óxidos metales que no son de transición.

4. La ecuación que determina si un compuesto dado se formará en condicio inferiores a las estándar es $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Sabiendo que la formación de compuesto iónico como el NaCl es casi siempre exotérmica, ¿cómo afect la aparición de los defectos de Schottky o Frenkel el valor de ΔS, ΔH, y tanto ΔG? Si el término ΔH fuese un número negativo relativamente pequ ¿la formación de cristales con defectos sería más o menos probable? ¿Por q

5. En una estructura espinela ($A^{II}B_2^{III}O_4$) los óxidos presentan empaquetami cúbico compacto, mientras que los cationes A(II) ocupan una octava part los huecos tetraédricos y los cationes B(III) ocupan la mitad de los hu octaédricos. ¿Cuántos aniones oxígeno, y huecos tetraédricos y octaédricos por celda unidad? Si una octava parte de los huecos tetraédricos y la mita los octaédricos están ocupados según lo dicho antes, verifica las mencion relaciones etequiométricas.

6. ¿Qué tipo de estructura predecirías para los compuestos Cr_2CoO_4 y Fe_2Co Explica las diferencias.

7. ¿Crees que el Mn_3O_4 formaría una espinela *normal* o *inversa*? Define cuid samente estos términos y justifica tu respuesta.

CAPITULO 8

ASPECTOS ENERGETICOS DEL ESTADO SOLIDO

Los enlaces iónicos y covalentes, así como los metálicos y las fuerzas intermoleculares son las principales interacciones entre las partículas que constituyen un sólido. En este capítulo, nos centraremos en el estudio de la naturaleza de los cristales iónicos en los cuales el enlace fundamentalmente se debe a fuerzas electrostáticas entre iones de carga opuesta. De igual forma que en el Capítulo 7, veremos el modelo por el cual los iones se tratan como esferas rígidas lo que nos servirá como un buen punto de partida. No obstante, se complicará por: 1) la complicada geometría tridimensional de las redes espaciales; 2) la necesaria comprensión de que los iones no son cargas puntuales, sino más bien nubes electrónicas que pueden ejercer potentes fuerzas de repulsión a corto alcance, y 3) la contribución de interacciones covalentes entre los iones.

Comenzaremos este segundo y último capítulo sobre el estado sólido con la determinación teórica de la energía reticular. Seguidamente consideraremos cómo la energía reticular se puede determinar experimentalmente utilizando los principios de termodinámica que aprendiste en cursos anteriores de química. Continuaremos con una discusión de algunos temas tales como el grado de covalencia en cristales de carácter iónico, el origen de los valores de afinidades electrónicas, la estimación de calores de formación de compuestos desconocidos, y el establecimiento de radios termoquímicos de iones poliatómicos. Podemos concluir con una sección especial sobre los efectos del campo cristalino en los radios de los metales de transición y las energías reticulares.

8.1. ENERGIAS RETICULARES: UNA EVALUACION TEORICA

La *energía reticular* es la variación de energía que acompaña al proceso en el cual los iones gaseosos aislados de un compuesto se unen para formar un mol del sólido iónico. Para un compuesto sólido monoatómico, con iones con

carga unidad, como el cloruro de sodio, la energía reticular es la energía correspondiente a la reacción representada en la Ecuación (8.1):



$$Na^+(g) + Cl^-(g) \longrightarrow NaCl(s) \tag{8.1}$$

Veremos en breve que en este proceso se desprende energía. La energía de los productos es menor que la energía de los reactivos. Siempre usaremos los familiares convenios termoquímicos (las cantidades termoquímicas exotérmicas llevan signo negativo), por consiguiente la energía reticular es siempre un número negativo. (Resulta que algunas fuentes de datos termodinámicos no siguen el convenio usual y definen la energía reticular como la magnitud de energía desprendida y lo muestran como un número positivo.)

¿Cómo podemos enfocar una evaluación teórica de la energía reticular? El punto de partida más simple es la interacción electrostática en un par iónico formado por un catión sodio y un anión cloruro. Asumiendo que la energía de un ion gaseoso aislado tiende a ser cero, la energía potencial de un par iónico viene dada por la ley de Coulomb y se muestra en la Ecuación (8.2):

$$E = \frac{(Z^+e)(Z^-e)}{r} \tag{8.2}$$

donde:

Z^+ = carga del catión
Z^- = carga del anión
e = carga de un electrón
$= 1{,}602 \times 10^{-19}$ C
r = distancia interiónica medida desde el centro del catión al centro del anión

Si queremos que la distancia interiónica sea en unidades Angstrom y la energía en kilojulios (kJ), la expresión de la ley de Coulomb para un par iónico Na^+Cl^- viene dada por la Ecuación (8.3):

$$E = \frac{AZ^+Z^-}{r} \tag{8.3}$$

donde:

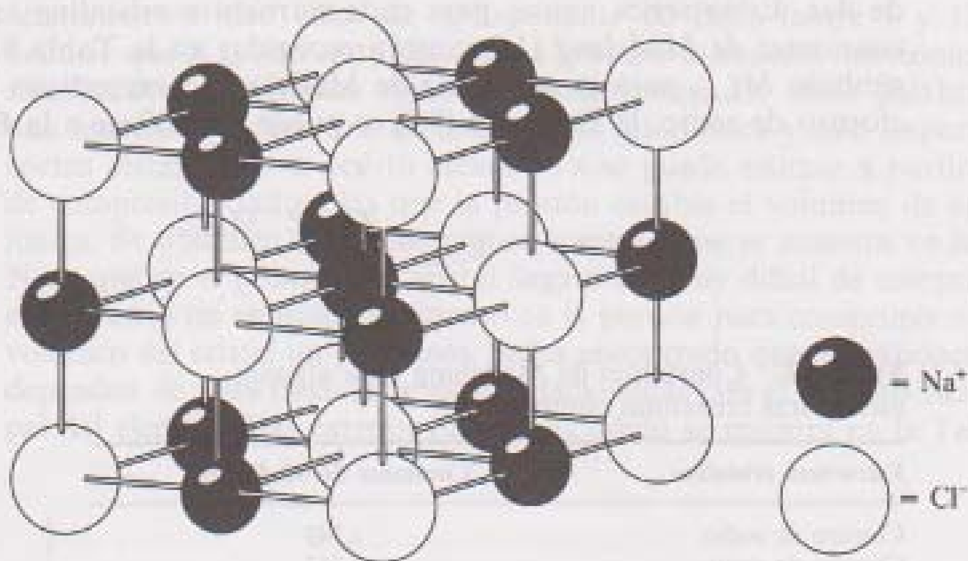
$A = 2{,}308 \times 10^{-21}$†
E = energía, kJ
r = distancia interiónica, Å

La energía total coulombiana asociada con un catión sodio dado, debe considerar todas las especies cargadas del entorno del catión. La Figura 8.1*a*

† Utilizando las unidades del SI la ley de Coulomb toma la forma $E = Z^+Z^-e^2/(4\varepsilon r)$, donde ε, constante dieléctrica o permitividad vale $8{,}854 \times 10^{-12}$ C^2 m^{-1} J^{-1}, r está en metros y E en julios. La Ecuación (8.3) se obtiene cuando r se expresa en Angstrom y E en kilojulios.

muestra una porción de la red NaCl resaltando un catión sodio dado. La Figura 8.1*b* muestra las distancias desde el catión a algunos vecinos colindantes, tanto aniones como cationes. Nota que hay seis aniones a una distancia *r*, otros doce cationes a la distancia de $r\sqrt{2}$, ocho aniones a una distancia $r\sqrt{3}$, seis cationes a la distancia $2r$, y así sucesivamente. La suma de todas estas interacciones coulombianas será la energía coulombiana total para un catión sodio, E_{coul}, y vendrá dada por la Ecuación (8.4):

$$E_{\text{coul}} = 6\,\frac{AZ^+Z^-}{r} + 12\,\frac{AZ^+Z^+}{r\sqrt{2}} + 8\,\frac{AZ^+Z^-}{r\sqrt{3}} + 6\,\frac{AZ^+Z^+}{2r} + \cdots \qquad (8.4)$$



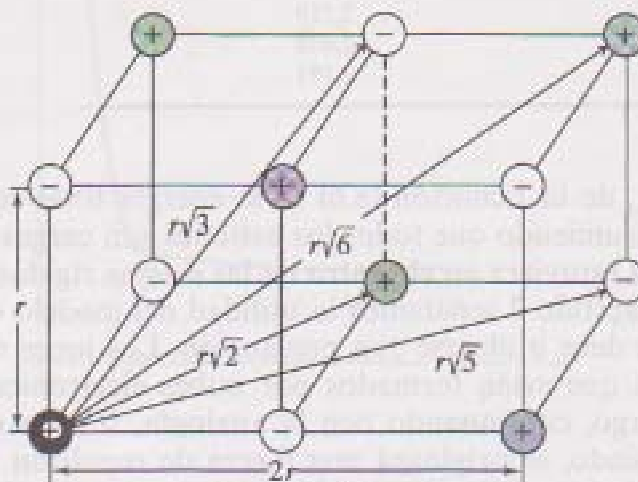


Figura 8.1. Iones que rodean a un catión sodio dado (negro) en el NaCl. (*a*) Vemos tres conjuntos completos de vecinos más próximos. [Ref. 19.] (*b*) Un esquema mostrando las distancias a los primeros seis grupos vecinos más próximos. [Ref. 13.]

Dado que en el NaCl, $Z^+ = -Z^-$, se puede reorganizar llegando a la Ecuación (8.5):

$$E_{\text{coul}} = \frac{AZ^+Z^-}{r}\left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots\right) \qquad (8.5)$$

La serie geométrica entre paréntesis es una constante que depende de la estructura del cristal. En otras palabras, si los cationes sodio y los aniones cloruro adoptaran una estructura tipo CsCl, blenda, wurtzita, o cualquier otra estructura cristalina, la serie entre paréntesis sería distinta a la que acabamos de dar. Estas series únicas para cada estructura cristalina se conocen como *constantes de Madelung* (M) y están recogidas en la Tabla 8.1. Utilizando el símbolo M_{NaCl} para la constante de Madelung característica de la estructura cloruro de sodio, la Ecuación (8.5) se puede simplificar a la Ecuación (8.6):

$$E_{\text{coul}} = \frac{AZ^+Z^-M_{\text{NaCl}}}{r} \qquad (8.6)$$

Tabla 8.1. Constantes de Madelung para algunas estructuras cristalinas comunes

Estructura cristalina	Constante de Madelung
Cloruro de sodio	1,748
Cloruro de cesio	1,763
Blenda	1,638
Wurtzita	1,641
Fluorita	2,519
Rutilo	2,408
Yoduro de cadmio	2,191

Nota que E_{coul} de la Ecuación (8.6) es la energía total coulombiana para un catión sodio, asumiendo que todos los cationes son cargas puntuales, carga que actúa como si estuviera en el centro de las esferas rígidas que representan los iones. En el Capítulo 7 señalamos la utilidad del modelo de esferas rígidas pero también que debe utilizarse con precaución. Los iones no son realmente esferas rígidas, ya que están formados por nubes electrónicas que rodean el núcleo. Sin embargo, continuando con la analogía, si estas esferas rígidas se aproximan demasiado, se originará una fuerza de repulsión muy fuerte. Esta podría corresponder a que las esferas rígidas (en este caso, las nubes electrónicas llenas) empiezan a interpenetrarse una en la otra.

La energía de esta interacción, E_{rep}, fue propuesta por Born, como se muestra en la Ecuación (8.7). La energía reticular de un catión en el cristal será, en una primera aproximación, la suma de E_{coul} y E_{rep} y representa el

balance entre el término de atracción (negativo) E_{coul} y el término de repulsión (positivo) E_{rep}.

$$E_{rep} = \frac{B}{r^n} \tag{8.7}$$

donde:

B = una constante
r = distancia interiónica
n = exponente de Born, que puede tomar valores desde 5 hasta 12

Comparando la dependencia inversa de $r(r^{-1})$ en el término E_{coul}, con el relativamente alto valor de n, exponente de Born (entre 5 y 12), se puede deducir que E_{rep} será muy pequeño a grandes distancias interiónicas pero será significativo a pequeñas distancias interiónicas. En otras palabras, E_{rep} será una función muy sensible de la distancia interiónica y sólo importante a muy cortas distancias —a «corto alcance». n se puede estimar a partir de medidas de compresibilidad en las que la presión cambia el volumen de una sustancia iónica. Se obtienen representaciones como la que se muestra en la Figura 8.2. Nota que en el punto (*b*) el cristal llega a ser muy difícil de comprimir; esto es, es necesario un enorme incremento en la presión para comprimir o disminuir el volumen del cristal un poco más. Se ha encontrado que los exponentes de Born dependen de tales medidas y están relacionadas con el número cuántico principal del electrón más exterior de un ion, como se muestra en la Tabla 8.2.

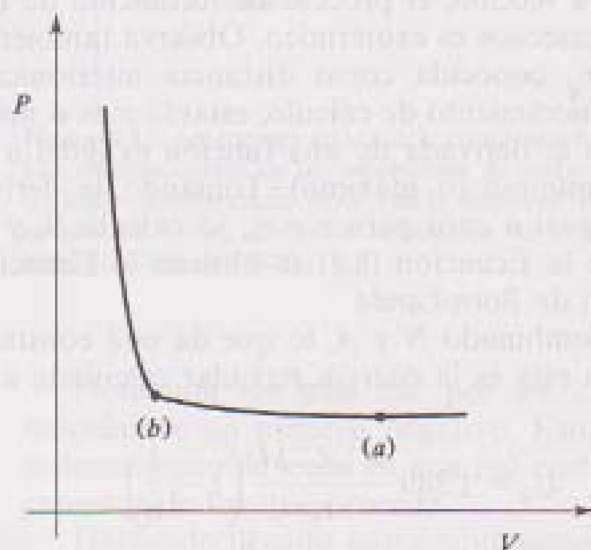


Figura 8.2. La representación de la presión frente al volumen para un cristal cuando se comprime. En el punto (*a*) un pequeño incremento de la presión origina una disminución en el volumen. En el punto (*b*) se necesita un gran incremento en la presión para comprimir el cristal algo más. Los datos a partir de estas medidas se pueden relacionar con el exponente de Born para un ion dado.

Una vez establecido que los dos importantes componentes de la energía reticular U serán, E_{coul}, término de atracción (negativo) derivado de las interacciones electrostáticas, y E_{rep}, un término de repulsión de corto alcance (positivo), podemos escribir la Ecuación (8.8), que aproximará el valor total de energía reticular para un cristal iónico como NaCl. Nota que en orden a

Tabla 8.2. Valores del exponente de Born para varias configuraciones electrónicas

Atomo/ion	Número cuántico principal del electrón más extremo	Configuraciones electrónicas	n
He	1	$1s^2$	5
Ne	2	$[He]2s^2 2p^6$	7
Ar	3	$[Ne]3s^2 3p^6$	9
Cu^+	3	$[Ne]3s^2 3p^6 3d^{10}$	9
Kr	4	$[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^6$	10
Ag^+	4	$[Kr]4d^{10}$	10
Xe	5	$[Kr]5s^2 4d^{10} 5p^6$	12
Au^+	5	$[Xe]5d^{10}$	12

expresar la energía por mol, ambos E_{coul} y E_{rep} se han multiplicado por el número de Avogadro N.

$$U = NE_{coul} + NE_{rep}$$
$$U = \frac{NAZ^+Z^-M_{NaCl}}{r} + \frac{NB}{r^n} \tag{8.8}$$

E_{coul}, E_{rep}, y la resultante U se muestran en la Figura 8.3. Como anticipábamos al inicio de esta sección, el proceso de formación de un sólido iónico a partir de sus iones gaseosos es exotérmico. Observa también que U alcanza un valor mínimo a r_0, conocida como distancia interiónica de equilibrio. Dependiendo de tu conocimiento de cálculo, estarás más o menos familiarizado con la idea de que la derivada de una función es igual a cero cuando la función tiende a un mínimo (o máximo). Tomando la derivada de U con respecto a r, siendo igual a cero para $r = r_0$, se calcula B, y sustituyendo el resultado obtenido en la Ecuación (8.8) se obtiene la Ecuación (8.9), que se conoce como ecuación de *Born-Landé*.

Nota que hemos combinado N y A, lo que da una constante de 1.389. El símbolo U_0 indica que esta es la energía reticular calculada a r_0.

$$U_0 = 1.389\,\frac{Z^+Z^-M}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \tag{8.9}$$

donde:

U_0 = energía reticular, kJ/mol, calculada a r_0
Z^+, Z^- = cargas del catión y anión respectivamente
M = constante de Madelung (Tabla 8.1)
r_0 = distancia interiónica de equilibrio, Å
n = exponente de Born (Tabla 8.2)

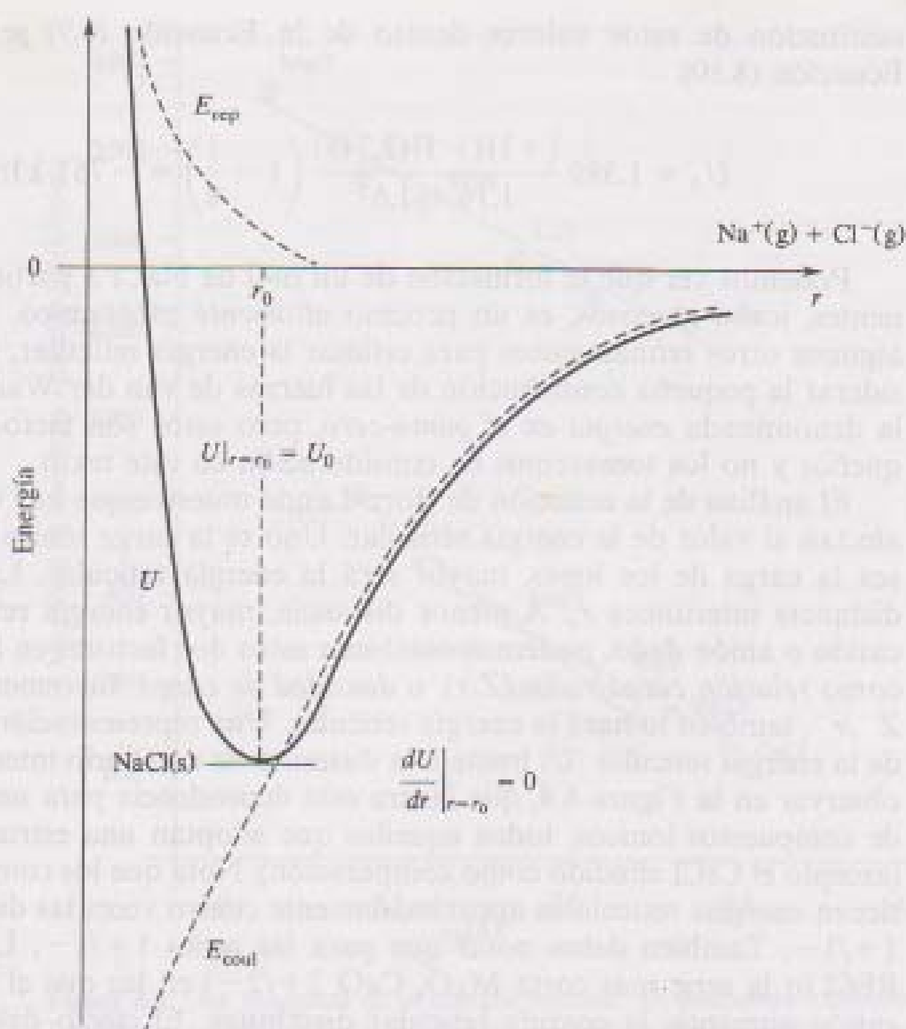


Figura 8.3. La energía reticular U como una función de la distancia interiónica (línea continua). Las contribuciones de las repulsiones de corto-alcance y energías coulombianas se muestran en las líneas discontinuas. Nota que la derivada de U con respecto a r tiende a cero en el mínimo en el cual $r = r_0$, distancia interiónica de equilibrio. La constante B se evalúa utilizando el resultado de este cálculo.

Nota una vez más que por ser Z^+ y Z^- de diferente signo, la energía reticular es un número negativo. Esto significa que el sólido iónico, con su ordenamiento de iones en una red cristalina, tiene menor energía que los iones gaseosos de los que procede.

Habiendo llegado hasta aquí, estamos en condiciones de poder calcular la energía reticular de NaCl utilizando la ecuación de Born-Landé. Z^+ y Z^- son $+1$ y -1 respectivamente, y $M_{\mathrm{NaCl}} = 1{,}748$. r_0 se calcula haciendo la suma de los radios iónicos, $r_{\mathrm{Na^+}}$ y $r_{\mathrm{Cl^-}}$, que podemos encontrar en las Tablas 7.4 y 7.6. El exponente de Born n se determina haciendo la media de los valores de cada ion. En la Tabla 8.2 vemos que el ion Na^+ tiene configuración de Ne, a la que corresponde $n = 7$, mientras que al ion Cl^- le corresponde la configuración de Ar, para la que $n = 9$. En consecuencia, n para el cristal es 8. La

sustitución de estos valores dentro de la Ecuación (8.9) se muestra en la Ecuación (8.10):

$$U_0 = 1.389\,\frac{(+1)(-1)(1{,}748)}{1{,}16 + 1{,}67}\left(1 - \frac{1}{8}\right) = -751 \text{ kJ/mol} \qquad (8.10)$$

Podemos ver que la formación de un mol de NaCl a partir de sus componentes, iones gaseosos, es un proceso *altamente* exotérmico. Aunque existen algunos otros refinamientos para estimar la energía reticular, tales como considerar la pequeña contribución de las fuerzas de van der Waals entre iones y la denominada *energía en el punto-cero*, pero estos son factores bastante pequeños y no los tomaremos en consideración en este texto.

El análisis de la ecuación de Born-Landé muestra que hay dos factores que afectan al valor de la energía reticular. Uno es la carga iónica. Cuanto mayor sea la carga de los iones, mayor será la energía reticular. La segunda es la distancia interiónica r_0. A menor distancia, mayor energía reticular. Para un catión o anión dado, podemos combinar estos dos factores en lo que se conoce como *relación carga/radio* (Z/r), o *densidad de carga*. Incrementando Z^+/r^+ o Z^-/r^-, también lo hará la energía reticular. Una representación de la magnitud de la energía reticular $|U|$ frente a la distancia de equilibrio interiónico, se puede observar en la Figura 8.4, que ilustra esta dependencia para una gran variedad de compuestos iónicos, todos aquellos que adoptan una estructura tipo NaCl (excepto el CsCl añadido como comparación). Nota que los compuestos $2+/2-$ tienen energías reticulares aproximadamente cuatro veces las de los compuestos $1+/1-$. También debes notar que para las series $1+/1-$, LiCl, NaCl, KCl, RbCl (o la serie más corta MgO, CaO $2+/2-$) en las que el radio iónico del catión aumenta, la energía reticular disminuye. El efecto del incremento del radio aniónico se puede ver comparando los valores para NaF, NaCl, NaBr, NaI en las series $1+/1-$ o los del MgO, MgS en las series $2+/2-$.

Hay una segunda aproximación teórica para el cálculo de las energías reticulares. A. Kapustinskii sugirió que en ausencia de conocimientos específicos sobre la estructura cristalina de un compuesto, la energía reticular se podía estimar utilizando la Ecuación (8.11):

$$U = \frac{1.202\nu Z^+ Z^-}{r_0}\left(1 - \frac{0{,}345}{r_0}\right) \qquad (8.11)$$

donde:

U = energía reticular, kJ/mol
ν = número de iones por fórmula unidad del compuesto
Z^+, Z^- = cargas del catión y del anión respectivamente
r_0 = distancia interiónica de equilibrio, Å

En una ecuación obtenida empíricamente como ésta, la naturaleza de la dependencia de la energía reticular sobre Z^+, Z^-, ν y r_0 se conoce cualitativamente y entonces se eligen las constantes para conseguir el mejor acuerdo

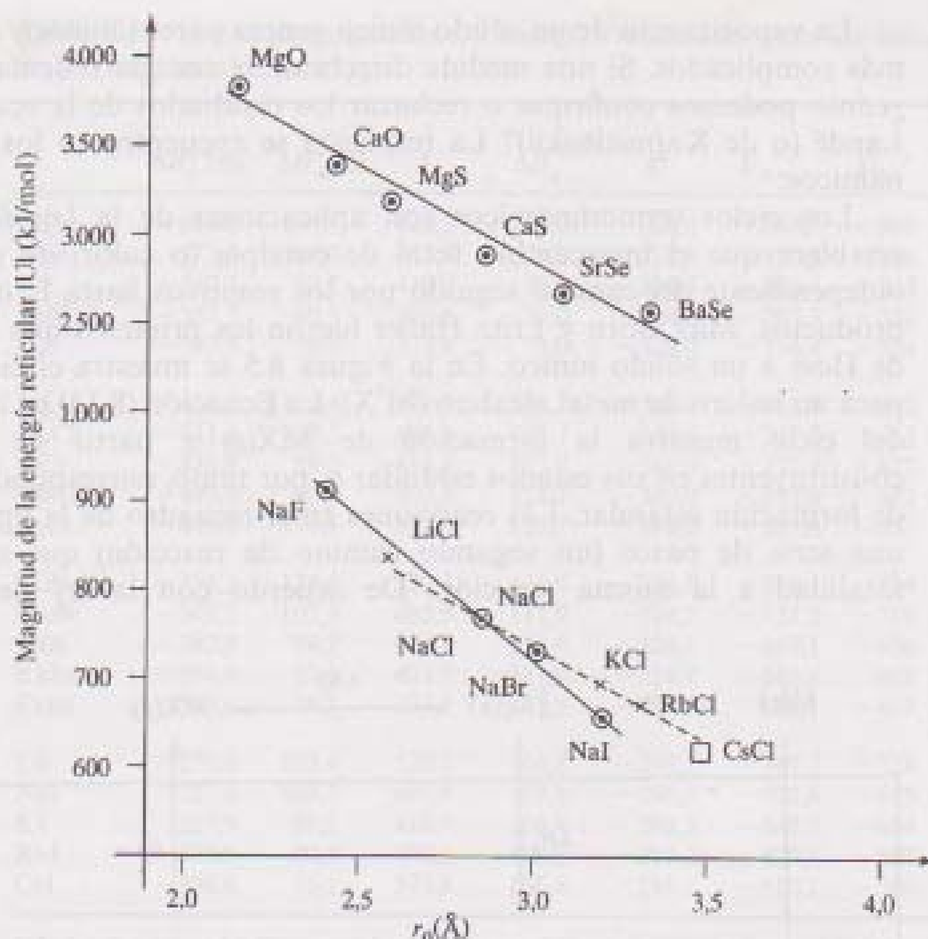


Figura 8.4. La magnitud de la energía reticular $|U|$ (calculada utilizando la ecuación de Born-Landé) representada frente a la distancia interiónica de equilibrio r_0 para compuestos con estructura cloruro de sodio. Para sales monopositivas-mononegativas, la línea continua de más abajo muestra el efecto del incremento del tamaño del anión, y la línea discontinua muestra el efecto del incremento del tamaño del catión. La energía reticular para CsCl (cuadrado vacío) se muestra como comparación. La línea superior muestra los efectos de la variación de la carga y de los tamaños del catión y del anión para sales con doble carga positiva y negativa [adaptado de Referencia 20, pág. 76].

cuantitativo con los datos experimentales de las energías reticulares. Aplicando la ecuación de Kapustinskii al NaCl (en la cual $v = 2$, $Z^+ = +1$, $Z^- = -1$, y $r_0 = 1{,}16 + 1{,}67$ Å), la energía reticular resulta ser de unos -746 kJ/mol, que es bastante similar al valor calculado utilizando la ecuación de Born-Landé.

8.2. ENERGIA RETICULAR: CICLOS TERMODINAMICOS

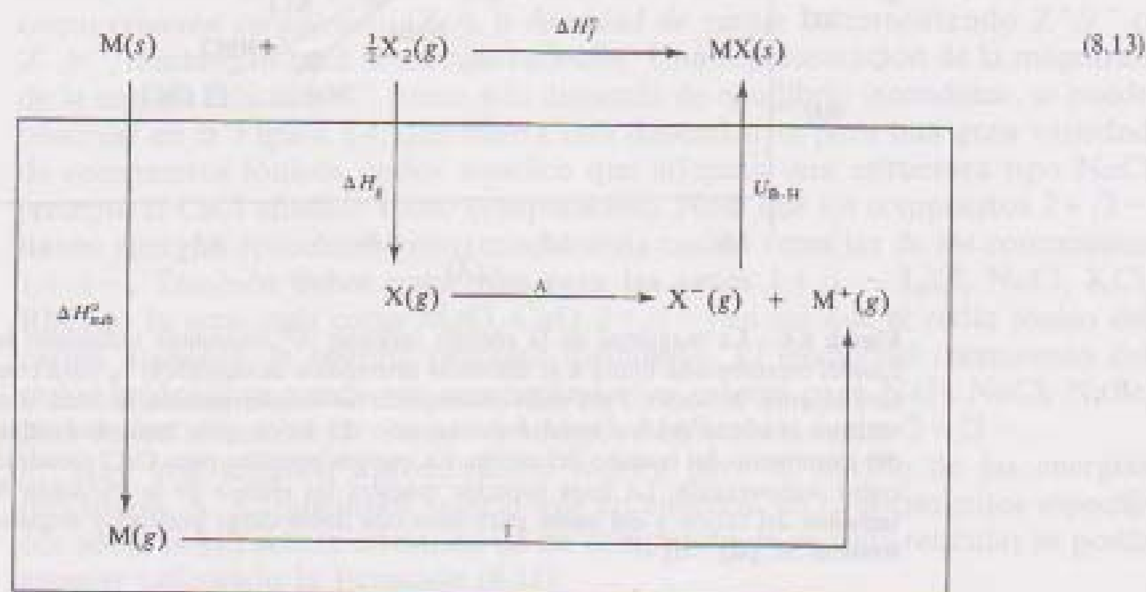
Nos gustaría comparar los valores que acabamos de calcular para las energías reticulares con aquellos obtenidos experimentalmente. Desafortunadamente, la energía reticular mostrada en la Ecuación (8.12) no se puede medir directamente, ya que no es posible disponer de iones gaseosos aislados.



$$M^{n+}(g) + X^{n-}(g) \underset{-U}{\overset{U}{\rightleftharpoons}} MX(s) \qquad (8.12)$$

La vaporización de un sólido iónico genera pares iónicos y otros agregados más complicados. Si una medida directa de la energía reticular no es posible, ¿cómo podemos confirmar o rechazar los resultados de la ecuación de Born-Landé (o de Kapustinskii)? La respuesta se encuentra en los ciclos termodinámicos.

Los ciclos termodinámicos son aplicaciones de la *ley de Hess,* la cual establece que el intercambio total de entalpía (o calor) de una reacción es independiente del camino seguido por los reactivos hasta la obtención de los productos. Max Born y Fritz Haber fueron los primeros que aplicaron la ley de Hess a un sólido iónico. En la Figura 8.5 se muestra el ciclo Born-Haber para un haluro de metal alcalino (M^IX). La Ecuación (8.13) en la parte superior del ciclo muestra la formación de MX(*s*) a partir de sus elementos constituyentes en sus estados estándar y, por tanto, corresponden a la entalpía de formación estándar. Las reacciones en el recuadro de la figura constituyen una serie de pasos (un segundo camino de reacción) que equivalen en su totalidad a la misma reacción. De acuerdo con la ley de Hess, algunas



$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{sub}^\circ + I + \Delta H_g + A + U \qquad (8.14)$$

donde:

ΔH_f° = entalpía de formación estándar
ΔH_{sub}° = calor de sublimación de M(*s*)
I = energía de ionización de M
ΔH_g = entalpía de formacion de X en estado gaseoso
A = afinidad electrónica de X
$U_{B\text{-}H}$ = energía reticular de MX

FIGURA 8.5. Ciclo de Born-Haber para un haluro de metal alcalino. La Ecuación (8.13) corresponde a la entalpía estándar de formación de MX(*s*). Las ecuaciones en la caja representan un segundo camino para la formación de MX(*s*) a partir de sus elementos constituyentes. La Ecuación (8.14) representa la ley de Hess, suma de estos dos caminos.

Tabla 8.3. Datos termoquímicos y energías reticulares para los haluros de los metales alcalinos[a]

	ΔH_f° 298	ΔH°_{sub}[b]	I	ΔH_g°[c]	A[d]	$U_{B\text{-}H}$[e]	$U_{B\text{-}L}$[f]	% dif.[g]	U_{Kap}[h]
LiF	−616,0	159,4	520,3	79,0	−328,0	−1.046,7	−968	7,5	−960
NaF	−573,6	107,3	495,9	79,0	−328,0	−927,8	−886	4,5	−873
KF	−567,3	89,2	418,9	79,0	−328,0	−826,4	−784	5,1	−774
RbF	−557,7	80,9	403,1	79,0	−328,0	−792,7	−752	5,1	−741
CsF	−553,5	76,1	375,8	79,0	−328,0	−756,4	−724	4,3	−709
LiCl	−408,6	159,4	520,3	121,7	−349,0	−861,0	−810	5,9	−810
NaCl	−411,1	107,3	495,9	121,7	−349,0	−787,0	−751	4,6	−746
KCl	−436,8	89,2	418,9	121,7	−349,0	−717,6	−677	5,7	−672
RbCl	−435,3	80,9	403,1	121,7	−349,0	−692,0	−652	5,8	−647
CsCl	−443,0	76,1	375,8	121,7	−349,0	−667,6	−637	4,6	−622
LiBr	−351,2	159,4	520,3	111,9	−324,7	−818,1	−774	5,4	−772
NaBr	−361,1	107,3	495,9	111,9	−324,7	−751,5	−719	4,3	−713
KBr	−393,8	89,2	418,9	111,9	−324,7	−689,1	−650	5,6	−645
RbBr	−394,6	80,9	403,1	111,9	−324,7	−665,8	−628	5,7	−622
CsBr	−395,0	76,1	375,8	111,9	−324,7	−634,1	−613	3,3	−599
LiI	−270,4	159,4	520,3	106,8	−295,2	−761,7	−724	5,0	−718
NaI	−287,6	107,3	495,9	106,8	−295,2	−702,6	−675	3,9	−667
KI	−327,9	89,2	418,9	106,8	−295,2	−647,7	−614	5,2	−607
RbI	−333,8	80,9	403,1	106,8	−295,2	−629,4	−593	5,8	−586
CsI	−346,6	76,1	375,8	106,8	−295,2	−610,1	−580	4,9	−566

[a] Todos los datos del *Handbook of Chemistry and Physics*, 67.ª ed., 1986-1987, Chemical Rubber Company Press, West Palm Beach, Fla (todos los valores en kJ/mol.)
[b] Esta cantidad también es conocida como calor de atomización.
[c] Para fluoruros y cloruros, ΔH_g, entalpía de formación de X gaseoso corresponde aproximadamente a $\frac{1}{2} D$, donde D es la energía de enlace X—X; para el bromuro y yoduro no es así.
[d] El convenio de signos utilizado para la afinidad electrónica es el termodinámico clásico en el que un signo negativo corresponde a un proceso exotérmico.
[e] $U_{B\text{-}H}$ es la energía reticular calculada a partir del ciclo termodinámico de Born-Haber.
[f] $U_{B\text{-}L}$ es la energía reticular calculada a partir de la ecuación de Born-Landé, Ecuación (8.9). Se han utilizado los radios iónicos de Shannon y Prewitt para N.C. = 6. No se han tenido en cuenta correcciones de las fuerzas de van der Walls ni de energía en el punto cero.
[h] U_{Kap} es la energía reticular calculada a partir de la ecuación de Kapustinskii, Ecuación (8.11) se han utilizado los radios de Shannon y Prewit para N.C. = 6.

veces conocida como ley de *la suma de calores*, la suma de las energías de estos pasos debe ser igual al calor de formación estándar ΔH_f^0 como se muestra en la Ecuación (8.14) en la figura. Con la excepción de la energía reticular, todas las cantidades en la Ecuación (8.14) se conocen, y por tanto se puede calcular un valor para la energía reticular basada en los valores experimentales termoquímicos. (Mira el Problema 8.18 para tener una perspectiva histórica de este proceso.)

La Tabla 8.3 muestra los datos y resultados experimentales de las energías reticulares, indicados como $U_{B\text{-}H}$, para los haluros de los metales alcalinos. Las energías reticulares de Born-Landé ($U_{B\text{-}L}$) y de Kapustinskii (U_{Kap}), ambas muy similares, también están tabuladas. Observa que $U_{B\text{-}H}$ para NaCl (−787 kJ/mol) es sólo un 4,6 por 100 mayor que −751 kJ /mol

obtenidos mediante la ecuación de Born-Landé, la cual, como sabemos, asume una interacción electrostática entre iones considerados como esferas rígidas. Este acuerdo, si bien no prueba la ionicidad de estos compuestos, es ciertamente un signo alentador de que nuestras consideraciones sobre las contribuciones a la energía reticular son consecuentes con las observaciones termoquímicas. En general, la energías reticulares experimentales ($U_{B\text{-}H}$) en la Tabla 8.3 son de un 4 a un 6 por 100 mayores (menos si se aplican las correcciones de las fuerzas de van der Waals y la energía en el punto cero) que los valores teóricos, por regla general la diferencia se atribuye a las contribuciones covalentes a la energía reticular.

¿Bajo qué condiciones debemos esperar contribuciones covalentes significativas a la energía reticular? Aprendiste en los cursos anteriores que los compuestos iónicos simples se forman como resultado de la interacción de sus átomos constituyentes cuando éstos presentan significativas diferencias de electronegatividad. Como una regla grosera tomamos como «diferencia significativa» cualquier valor mayor que 1,5. Por ejemplo, la diferencia en electronegatividad, $\Delta\chi$, entre el sodio y el cloro es 2,1[= 3,0 − 0,9]. De acuerdo con esto, cuando los átomos de estos elementos se combinan (ver Figura 7.1), esperamos que se transfieran electrones y como resultado se forme un compuesto iónico. Ahora puedes recordar que existe un margen de tipos de enlaces que va desde covalentes puros a iónicos puros, y que ningun enlace es verdaderamente 100 por 100 iónico. Habrá siempre grados de carácter covalente, esto es, superposición de nubes electrónicas y compartición de electrones. Podemos anticipar que el grado de carácter covalente deberá ir aumentando conforme las electronegatividades se vayan haciendo más similares y, por tanto, esperar que exista un carácter más covalente en NaI[$\Delta\chi$ = 1,6] que en NaF [$\Delta\chi$ = 3,1]. Sin embargo, como se muestra en la Tabla 8.4, el porcentaje de diferencia entre $U_{B\text{-}H}$ y $U_{B\text{-}L}$ para estos compuestos es esencialmente el mismo. Parece que la correlación entre $U_{B\text{-}H}$ y $U_{B\text{-}L}$ no es una medida particularmente sensible del carácter covalente cuando $\Delta\chi$ es mucho mayor que 1,5. Puede muy bien deberse a que la contribución iónica a la energía reticular disminuya cuando la contribución covalente se incrementa.

Sin embargo, cuando $\Delta\chi$ cae por debajo de 1,5, la Tabla 8.4 muestra que empezamos a ver alguna correlación entre el supuesto grado más alto de carácter covalente y el porcentaje de diferencia entre $U_{B\text{-}H}$ y $U_{B\text{-}L}$. Por ejemplo, fíjate que la diferencia de electronegatividad entre plata y yodo es sólo 0,6 y $U_{B\text{-}H}$ es 30,4 por 100 mayor que $U_{B\text{-}L}$. AgCl y AgBr muestran resultados similares a los de las sales cloruro, bromuro y yoduro de talio significativamente covalentes.

Este es un buen lugar para señalar que esperamos una significativa disminución del carácter covalente para el sulfuro de zinc, ZnS, para el que $\Delta\chi$ es sólo 0,9. [No se dispone de un valor para la segunda afinidad electrónica del azufre ($S^- \rightarrow S^{2-}$) independiente de un ciclo de Born-Haber, por tanto, no podemos comparar $U_{B\text{-}H}$ y $U_{B\text{-}L}$ en este caso.] Esto es consistente con el razonamiento (ver pág. 209) de que el carácter covalente del ZnS es al menos parcialmente responsable de la formación de las estructuras blenda y wurtzita en las que los iones Zn^{2+} ocupan huecos tetraédricos en lugar de huecos

Tabla 8.4. Comparación de las energías reticulares de Born-Haber y de Born-Landé para los haluros de sodio, plata y talio

	$U_{B\text{-}H}$* kJ/mol	$U_{B\text{-}L}$† kJ/mol	Dif. χ‡	% dif.§
NaF	−927,8	−886	3,1	4,5
NaCl	−787,0	−751	2,1	4,6
NaBr	−751,5	−719	1,9	4,3
NaI	−702,6	−675	1,6	3,9
AgCl	−915,5	−734	1,1	19,8
AgBr	−903,3	−703	0,9	22,2
AgI	−889,1	−619	0,6	30,4
TlCl	−748,4	−669	1,2	10,6
TlBr	−732,0	−643	1,0	12,2
TlI	−707,1	−607	0,7	14,2

* $U_{B\text{-}H}$ es la energía reticular calculada a partir del ciclo termodinámico de Born-Haber.
† $U_{B\text{-}L}$ es la energía reticular calculada a partir de la ecuación de Born-Landé, Ecuación (8.9). Se han utilizados los radios iónicos de Shannon y Previt para N.C. = 6. No se han realizado las correcciones correspondientes a las fuerzas de van der Waals ni a la energía en el punto cero.
‡ Utilizando las electronegatividades de Pauling.
§ % dif. = $[(U_{B\text{-}H} - U_{B\text{-}L})/U_{B\text{-}H}] \times 100$.

octaédricos como predice la relación de radios. Esto último hemos visto que estaba predicho en un modelo iónico. La preferencia por la ocupación del hueco tetraédrico es consecuente con la presencia de enlaces covalentes direccionales (utilizando orbitales híbridos sp^3) entre los átomos de zinc y azufre en lugar de los enlaces iónicos no direccionales.

Afinidades electrónicas

Aunque los ciclos de Born-Haber junto con las estimaciones de energía reticular obtenidas a partir de las ecuaciones de Born-Landé o Kapustinskii fueron algunas de las primeras pistas para atribuir valores a la afinidad electrónica, hoy en día existe una variedad de métodos disponibles para obtener valores más fiables. Los nuevos métodos, sin embargo, sólo aportan valores para la primera afinidad electrónica, como se representa en la Ecuación (8.15):



$$X(g) + e^-(g) \longrightarrow X^-(g) \qquad (8.15)$$

Si queremos conocer un valor para la segunda afinidad electrónica, debemos seguir utilizando los ciclos termodinámicos y las ecuaciones de Born-Landé y Kapustinskii. Por ejemplo, supón que necesitamos conocer un valor para la segunda afinidad electrónica del oxígeno, representado en la Ecuación (8.16):

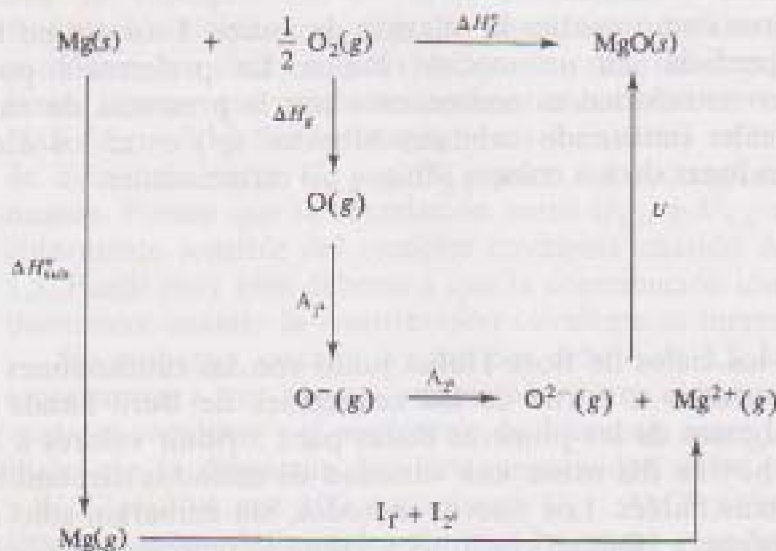


$$O^-(g) + e^-(g) \longrightarrow O^{2-}(g) \qquad (8.16)$$

Necesitamos construir un ciclo termodinámico involucrando a un óxido metálico para el cual todas las cantidades excepto la segunda afinidad electrónica, se conocen experimentalmente o, en caso de la energía reticular, obtenerla por la ecuación de Born-Landé o Kapustinskii. En la Figura 8.6 se muestra el ciclo de óxido de magnesio. El MgO adopta una estructura tipo cloruro sódico, y su energía reticular se obtiene de la ecuación de Born-Landé como se muestra en la Ecuación (8.19):

$$U = 1.389 \frac{(+2)(-2)(1{,}748)}{(0{,}86 + 1{,}26)} \left(1 - \frac{1}{7}\right) = -3.930 \text{ kJ/mol} \qquad (8.19)$$

Sustituyendo en la Ecuación (8.18) obtenemos un valor 880 de kJ/mol para la segunda afinidad electrónica. (Un valor mejor de la segunda afinidad electrónica del oxígeno podría obtenerse promediando los resultados de unos cuantos cálculos como el que acabamos de hacer para una variedad de óxidos.) Recordemos que un valor negativo de afinidad electrónica corresponde a un anión que es más estable que el átomo neutro. De esto se desprende que estos valores positivos para la segunda afinidad electrónica del oxígeno indican que el ion $O^{2-}(g)$ es inestable con relación a $O^-(g)$. Sin embargo, el MgO se forma rápidamente y es un compuesto estable, por lo que parece que la energía necesaria para añadir un electrón al $O^-(g)$ está más que compensada por la energía reticular altamente exotérmica de un compuesto como el MgO.



$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{sub}^\circ + I_1 + I_2 + \Delta H_g + A_1 + A_2 + U \qquad (8.17)$$

$$A_2 = \Delta H_f^\circ - \Delta H_{sub}^\circ - I_1 - I_2 - \Delta H_g - A_1 - U \qquad (8.18)$$

$$= -601{,}7 - 147{,}7 - 737{,}8 - 1.450{,}8 - 249{,}1 - (-141{,}0) - (-3.930)$$

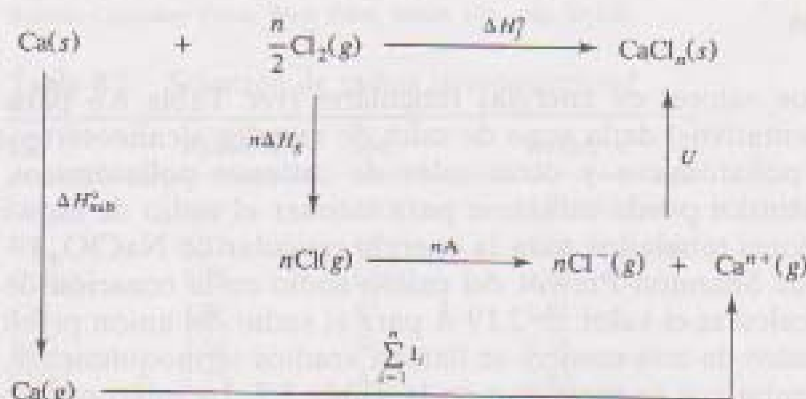
$$= 880 \text{ kJ/mol}$$

Figura 8.6. El ciclo de Born-Haber para óxido de magnesio utilizado para calcular la segunda afinidad electrónica del oxígeno.

Calores de formación para compuestos desconocidos

¿Has considerado alguna vez por qué siempre se asume que el sodio y el cloro forman NaCl y no $NaCl_2$ o por qué calcio y cloro forman $CaCl_2$ y no CaCl o $CaCl_3$? Estos resultados normalmente se discuten en los cursos de iniciación en términos de la especial estabilidad de la configuración electrónica de un gas noble. Ahora estamos en condiciones de calcular el calor de formación para estas diferentes posibilidades y analizar los resultados. La Figura 8.7 muestra un ciclo de Born-Haber para la formación de $CaCl_n$, donde $n = 1$ hasta 3. Podemos usar la ecuación de Kapustinskii para calcular energías reticulares. El radio de Shannon-Prewitt (N.C. = 6) para Ca^{2+} y Cl^- es 1,14 y 1,67 Å, respectivamente. Ca^+ debe ser significativamente más grande que Ca^{2+} debido a la adición de un electrón 4*s*. Con el propósito de hacer un cálculo aproximado, utilizaremos una elección un poco arbitraria pero razonable, asignándole el valor de 1,5 Å al radio de Ca^+. Como el quitar uno de los seis electrones 3*p* del Ca^{2+} no debe producir un efecto particularmente grande, el Ca^{3+} debe ser sólo un poco más pequeño que Ca^{2+}, por tanto utilizaremos un valor de 1,1 Å. En la Ecuación (8.21) se muestra el cálculo de U_{Kap}:

$$U_{Kap_n} = \frac{1.202(n+1)(+n)(-1)}{r(Ca^{n+}) + 1{,}67}\left[1 - \frac{0{,}345}{r(Ca^{n+}) + 1{,}67}\right] \qquad (8.21)$$



$$\Delta H_f^\circ = \Delta H^\circ_{sub} + \sum_{i=1}^{n} I_i + n\Delta H_g + nA + U \qquad (8.20)$$

donde $\Delta H^\circ_{sub} = 178{,}2$ kJ/mol
$I_1 = 589{,}8$ kJ/mol
$I_2 = 1.145{,}5$ kJ/mol
$I_3 = 4.912{,}4$ kJ/mol
$\Delta H_g = 121{,}7$ kJ/mol
$A = -349{,}0$ kJ/mol
U de la ecuación de Kapustinskii

Figura 8.7. Los ciclos de Born-Haber para $CaCl_n$, $n = 1, 2, 3$, utilizados para calcular el ΔH_f° para estos tres compuestos.

Los resultados de U_{Kap} y ΔH°_{f} se muestran en la Tabla 8.5. Nota que CaCl es un compuesto termodinámicamente factible, pero que $CaCl_2$ es más estable y, por tanto, más factible. Hemos visto que la energía de la ionización extra necesaria para producir Ca^{2+} está más que compensada en la energía reticular liberada en la formación de la red de $CaCl_2$. $CaCl_3$ no es termodinámicamente factible debido a lo anormalmente alta que es la tercera energía de ionización del calcio, que es el resultado de tener que arrancar un electrón a la capa completa del Ne, donde el efecto de la carga nuclear es muy alto. Aunque la energía reticular del $CaCl_3$ es más de dos veces la del $CaCl_2$, ésta no es suficiente para compensar la tercera energía de ionización. Dada la discusión anterior, no es sorprendente que no existan ni CaCl ni $CaCl_3$.

Tabla 8.5. Radios de Ca^{n+}, U_{Kap}, y ΔH°_{f} para $CaCl_n$

$CaCl_n$	$r(Ca^{n+})$,* Å	U_{Kap}, kJ/mol	ΔH°_{f}, kJ/mol
CaCl	1,5	−670*	−130*
$CaCl_2$	1,14	−2.250	−792†
$CaCl_3$	1,1	−4.500*	1.600*

* El número de cifras significativas en los radios estimados permite solamente dos cifras significativas en este resultado.
† Valor real de $\Delta H^{\circ}_{f}[CaCl_2] = -795{,}8$ kJ/mol.

Radios termoquímicos

Con los valores de energías reticulares (ver Tabla 8.6 para algunos valores representativos) de la serie de sales de metales alcalinotérreos involucrando a iones poliatómicos y otras sales de cationes poliatómicos, la ecuación de Kapustinskii puede utilizarse para estimar el radio de esos iones. Utilizando los valores tabulados para la energía reticular de $NaClO_4$ (−643 kJ/mol) y el radio de Shannon-Prewitt del catión sodio en la ecuación de Kapustinskii, se pudo calcular el valor de 2,19 Å para el radio del anión perclorato. Los radios calculados de esta manera se llaman «radios termoquímicos». Algunos valores representativos se presentan en la Tabla 8.7. La interpretación de estos resultados debe realizarse con precaución, pero nos dan alguna indicación del tamaño efectivo de los iones poliatómicos.

8.3. ENERGIAS RETICULARES Y RADIOS IONICOS: CONEXION DE EFECTOS DEL CAMPO CRISTALINO CON ASPECTOS ENERGETICOS DEL ESTADO SOLIDO

Si ya has estudiado la teoría del campo cristalino (Capítulo 4), estamos en disposición de aplicarla a una discusión de las energías reticulares de compuestos en estado sólido que contienen metales de transición. Comenzaremos con los radios iónicos de metales de la primera serie de transición.

Tabla 8.6. Selección de energías reticulares para sales que contienen iones poliatómicos*

Nombre	Fórmula	Energía reticular calculada kJ/mol	Energía reticular termoquímica kJ/mol
Tetrahidroborato de sodio	$NaBH_4$	−703	
Tetrafluoroborato de sodio	$NaBF_4$	−657	−619
Carbonato de sodio	Na_2CO_3	−2.301	−2.030
Cianuro de sodio	$NaCN$	−738	−739
Bromato de sodio	$NaBrO_3$	−803	−814
Clorato de sodio	$NaClO_3$	−770	−770
Hidruro de sodio	NaH	−782	
Hidróxido de sodio	$NaOH$	−887	−900
Nitrato de sodio	$NaNO_3$	−755	−756
Nitrito de sodio	$NaNO_2$	−774	−748
Oxido de sodio	Na_2O	−2.481	
Perclorato de sodio	$NaClO_4$	−643	−648
Sulfuro de sodio	Na_2S	−2.192	−2.203
Sulfato de sodio	Na_2SO_4	−1.827	−1.938
Tetracloroaluminato de sodio	$NaAlCl_4$	−556	
Tiocianato de sodio	$NaSCN$	−682	−682
Hexacloroplatinato(IV) de potasio	K_2PtCl_6	−1.468	
Nitrato de amonio	NH_4NO_3	−661	−676
Perclorato de amonio	NH_4ClO_4	−583	−580

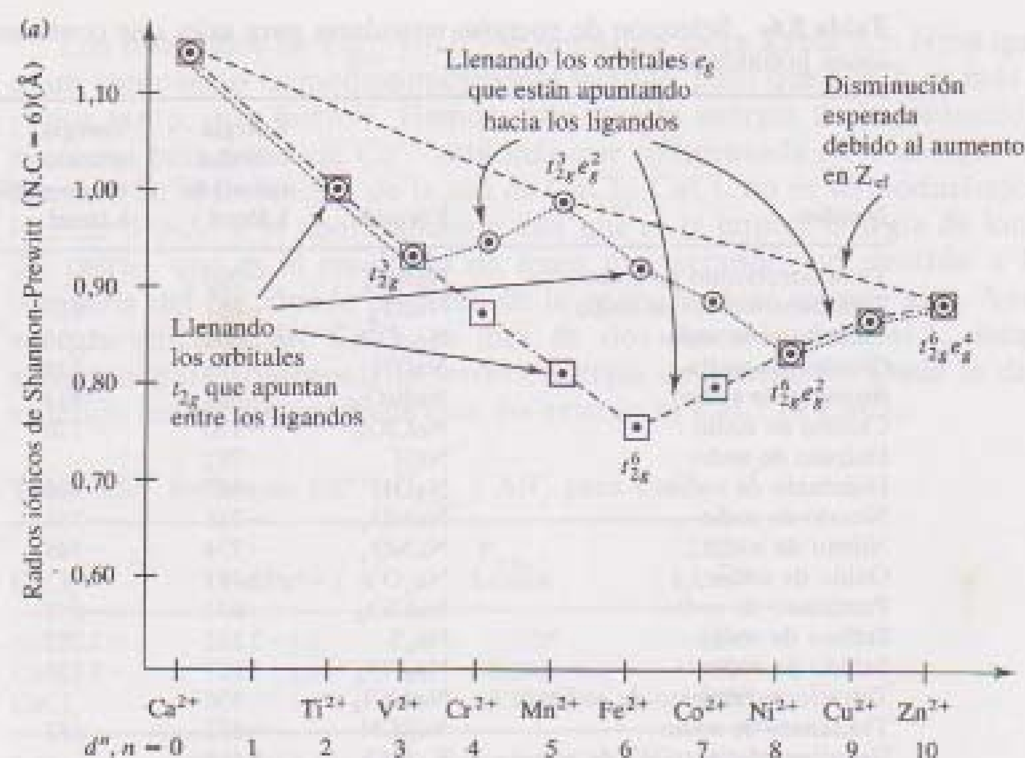
* De H. D. B. Jenkins, *Handbook of Chemistry and Physics*, 67.ª ed., 1986-1987, Chemical Rubber Company Press, West Palm Beach, Fla., pág. D-100.

Tabla 8.7. Selección de radios termoquímicos*

Ion	Radio, Å	Ion	Radio, Å
BH_4^-	1,93	NO_2^-	1,92
BF_4^-	2,32	O^{2-}	1,49
CO_3^{2-}	1,78	ClO_4^-	2,40
CN^-	1,91	S^{2-}	1,91
BrO_3^-	1,54	SO_4^{2-}	2,58
ClO_3^-	1,71	$AlCl_4^-$	2,95
H^-	1,73	SCN^-	2,13
OH^-	1,33	$PtCl_6^{2-}$	3,13
NO_3^-	1,79	NH_4^+	1,37

* De H. D. B. Jenkins y K. P. Thakur, *J. Chem. Edu.*, **56**(9):577 (1979).

Las líneas discontinuas de la Figura 8.8 muestran los valores esperados de los radios para los iones M^{2+} y M^{3+}. De química general (mira también la discusión del Capítulo 9) sabes que los radios (atómicos o iónicos) se espera que disminuyan a lo largo de un período. Brevemente, esto es así porque cuando se añaden electrones a un subnivel 3*d*, estos electrones, que tienen en promedio la misma distancia al núcleo, no se apantallan particularmente bien entre ellos del núcleo. El número de electrones de pantalla (capa de [Ar] en



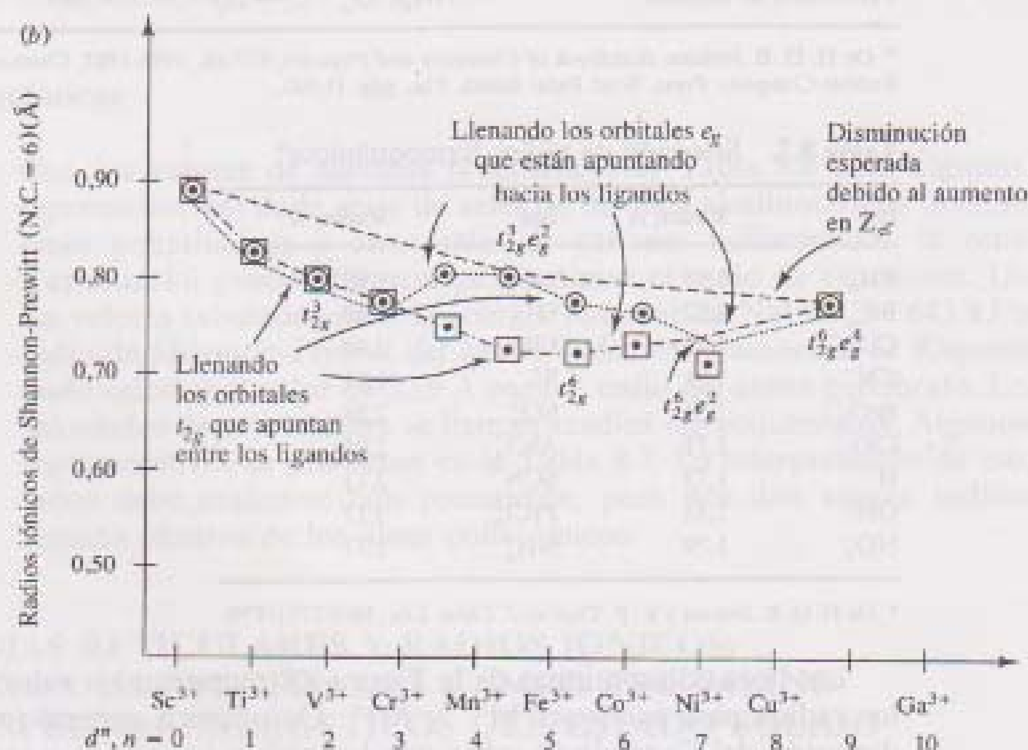


Figura 8.8. Radios iónicos de Shannon-Prewitt para cationes (*a*) M^{2+} y (*b*) M^{3+} con configuraciones electrónicas de $3d^n$, $n = 0$ a 10. Círculos abiertos = casos de alto espín; líneas discontinuas = tendencias para un conjunto de orbitales con simetría esférica; cuadrados abiertos = casos de bajo espín; líneas punteadas = tendencias para casos de campo débil y alto espín; líneas de punto y raya = tendencias para casos de campo fuerte y bajo espín.

los metales de la primera serie de transición) permanece constante, mientras la carga del núcleo aumenta de izquierda a derecha. De esto se deduce que la carga nuclear efectiva (la carga nuclear menos el número de electrones de pantalla) aumenta de izquierda a derecha y sirve para empujar las nubes electrónicas parcialmente llenas más cerca del núcleo. De acuerdo con esto, los radios disminuyen a lo largo del período.

La Figura 8.8 también muestra los radios reales de M^{2+} y de M^{3+} para configuraciones electrónicas tanto de bajo como de alto espín en campos octaédricos. El campo cristalino octaédrico resulta cuando el ion del metal de transición ocupa un hueco octaédrico en la red de tipo A. Para escoger dos ejemplos citados a menudo, esta situación es común en los óxidos y los cloruros. Estos aniones se encuentran muy abajo en la serie espectroquímica y, por tanto, resulta un caso de campo octaédrico débil y alto espín. Sabemos que el desdoblamiento de los orbitales *d* en un campo octaédrico es como se muestra en la Figura 8.9 y que los tres primeros electrones 3*d* entrarán en los orbitales t_{2g} que se sitúan entre los ligandos aniónicos (Figura 8.9*a*). Las repulsiones entre los ligandos y los electrones 3*d* del metal serán menores de lo normal (esto es, menores que si los electrones del metal estuvieran en orbitales individuales o en un conjunto de orbitales de simetría esférica; ver páginas 74-76 para detalles) y, por tanto, los ligandos se podrán aproximar mucho más a los iones metálicos. Dado que el radio de los ligados es una constante, el radio del ion metálico disminuirá más de lo esperado en estos casos. Cuando los electrones cuarto y quinto entran en los orbitales e_g que se dirigen directamente hacia los ligandos (Figura 8.9*b*), la repulsión entre esos electrones y los ligados será mayor de lo normal y el radio metálico aumentará. La configuración electrónica resultante $t_{2g}^3 e_g^2(d^5)$ es esféricamente simétrica, y por tanto, su radio se ubica en la línea que representa la tendencia esperada en ausencia de efectos del campo cristalino. Esta disminución (mientras los orbitales t_{2g} están completos) y el incremento (mientras los orbitales e_g están completos) se repetirá cuando se añadan los electrones sexto a décimo. Otra vez, la configuración $t_{2g}^6 e_g^4(d^{10})$ presenta simetría esférica.

En un caso de campo octaédrico fuerte y bajo espín, los primeros seis electrones ocupan los niveles t_{2g} y el radio disminuye más de lo esperado. Los últimos cuatro electrones ocupan los niveles e_g y el radio se incrementa hasta que la configuración de simetría esférica $t_{2g}^6 e_g^4$ se alcanza otra vez.

Teniendo en cuenta estas tendencias en los radios de los iones de metales de transición en campos octaédricos, podemos volver hacia una discusión de energías reticulares de estos compuestos. La Figura 8.10 muestra las energías reticulares para cloruros M^{2+}. En ausencia de efectos del campo cristalino (líneas discontinuas) esperamos un incremento en la energía reticular así como una disminución de los radios. Esto es una consecuencia de la dependencia de la energía reticular con la relación carga radio (Z/r) del catión de la que hemos hablado en conexión con la ecuación de Born-Landé. Ya que la carga en los cationes metálicos es siempre +2, la energía reticular aumenta cuando el radio iónico disminuye. Dada la curva de «doble joroba» para los radios metálicos que se aplica a cloruros de campo débil, no es sorprendente que las energías reticulares verdaderas reflejen la tendencia de los radios, aumentando cuando

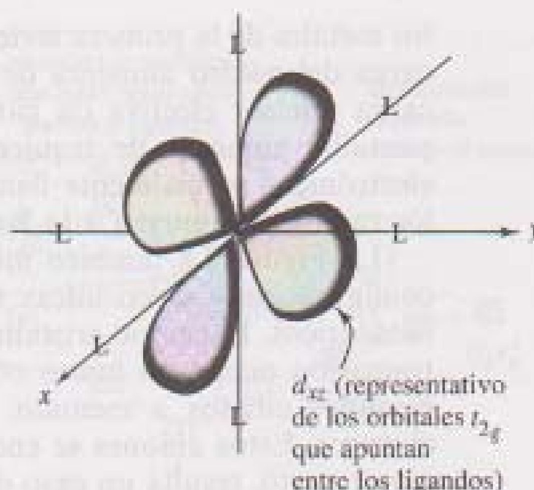
(*a*) Primeros tres electrones

$\overline{}\,d_{z^2}\;\overline{}\,d_{x^2-y^2}\;e_g$

$\frac{1}{d_{xy}}\;\frac{1}{d_{yz}}\;\frac{1}{d_{xz}}\;t_{2g}$

Configuración electrónica

$= t_{2g}^3$



(*b*) Cuarto y quinto electrones

$\frac{1}{d_{z^2}}\;\frac{1}{d_{x^2-y^2}}\;e_g$

$\overline{d_{xy}}\;\overline{d_{yz}}\;\overline{d_{xz}}\;t_{2g}$

Configuración electrónica

$= t_{2g}^3 e_g^2$

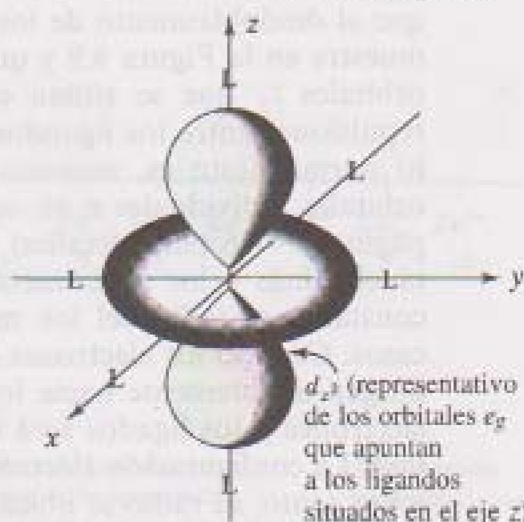


Figura 8.9. La colocación de los cinco primeros electrones *d* en un campo octaédrico débil con alto espín. (*a*) Los primeros tres electrones ocupan los orbitales t_{2g} situados en medio de los ligandos. Los radios iónicos de los iones con esta configuración son menores de lo esperado. (*b*) El cuarto y el quinto electrón ocupan los orbitales e_g dirigidos directamente hacia los ligandos. Los radios iónicos de iones con estas configuraciones se incrementan debido a las repulsiones interelectrónicas.

el radio disminuye, y viceversa (línea discontinua). Las estimaciones cuantitativas de las energías de estabilización del campo cristalino se pueden obtener mediante la comparación de las tendencias en las energías reticulares con y sin los efectos del campo del cristal (ver Problema 8.39).

RESUMEN

La energía reticular de un compuesto se puede calcular teóricamente utilizando las ecuaciones de Born-Landé y Kapustinskii y determinar experimentalmente utilizando los ciclos termoquímicos. El modelo teórico de Born-Landé considera: 1) las series coulombianas o interacciones electrostáticas entre los diferentes iones del cristal (E_{coul}), y 2) las repulsiones fuertes pero de corto alcance (E_{rep}) entre las nubes electrónicas interpenetradas. El total de estas

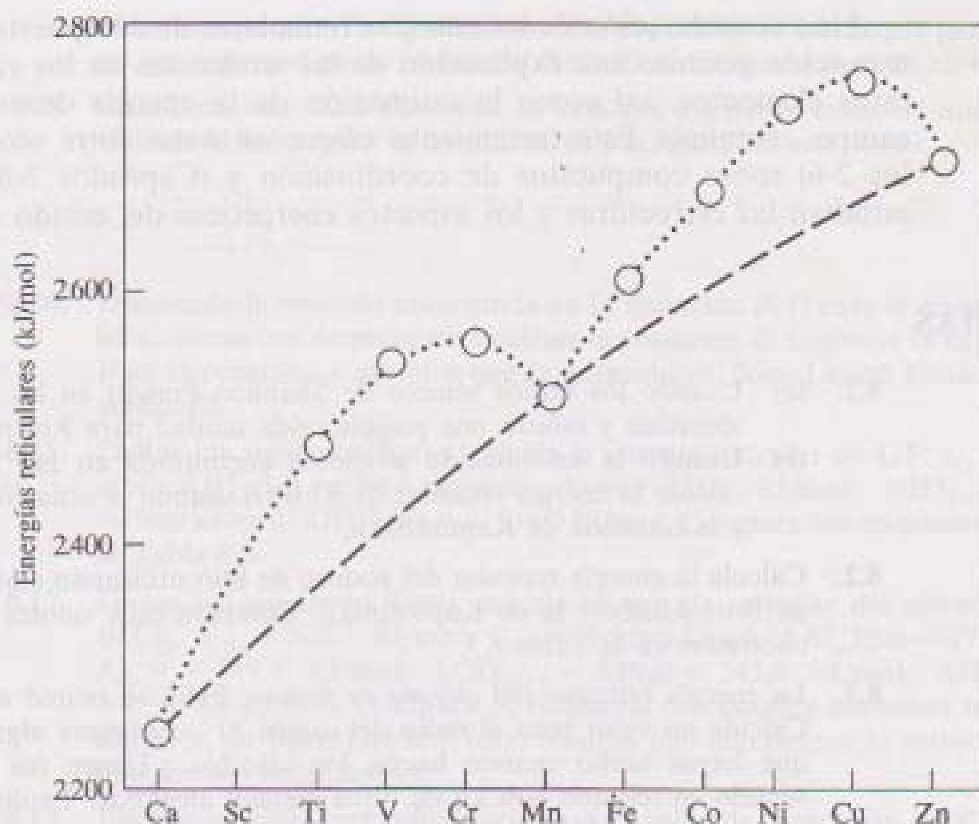


Figura 8.10. Energías reticulares para los cloruros de cationes de metales de transición M^{2+}. La línea de trazos conecta los casos d^0, d^5, d^{10}; la línea punteada muestra la curva de doble joroba que refleja la tendencia de los radios iónicos de los iones M^{2+} en un campo octaédrico débil [adaptado de Ref. 4, pág. 683].

contribuciones conduce a la ecuación de Born-Landé para la energía reticular de compuestos predominantemente iónicos. El análisis de esta ecuación muestra que las energías reticulares dependen directamente de la relación carga radio (Z/r) (o de la densidad de carga) de los iones involucrados. Para compuestos de los que no conocemos la estructura cristalina, la ecuación empírica de Kapustinskii sirve para estimar la energía reticular.

Las energías reticulares no se pueden determinar directamente de forma experimental, mejor dicho, se tienen que determinar por ciclos termoquímicos de Born-Haber basados en la ley de Hess de la suma de calores. Dadas varias cantidades termoquímicas disponibles, las energías reticulares se pueden determinar y comparar con los resultados del modelo teórico. En general, el acuerdo está entre el 4 y el 6 por 100 para compuestos con alto grado de carácter iónico, lo que puede predecirse por el análisis de las diferencias de electronegatividad. Para compuestos de significado carácter covalente, se observan mayores diferencias en porcentaje entre los resultados teóricos y los termoquímicos.

Utilizando una combinación de las aproximaciones teórica y experimental, se pueden calcular: 1) los valores más exactos de la afinidad electrónica incluidos aquellos de aniones monoatómicos como O^- y S^-; 2) los calores de formación de compuestos desconocidos como CaCl o $NaCl_2$, y 3) el radio termoquímico (o *efectivo*) de iones poliatómicos.

Una consideración de las energías reticulares de compuestos de metales de transición permite una explicación de las tendencias en los radios iónicos de estos elementos, así como la estimación de la energía de estabilización del campo cristalino. Este tratamiento ofrece un nexo entre secciones: (Capítulos 2-6) sobre compuestos de coordinación y (Capítulos 7-8) en las que se estudian las estructuras y los aspectos energéticos del estado sólido.

PROBLEMAS

8.1. (*a*) Usando los radios iónicos de Shannon-Prewitt en las Tablas 7.4 y 7.6, identifica y esboza una posible celda unidad para RbBr(*s*).
(*b*) Usando la información adicional encontrada en las Tablas 8.1 y 8.2, calcula la energía reticular de RbBr(*s*) usando la ecuación de Born-Landé y la ecuación de Kapustinskii.

8.2. Calcula la energía reticular del yoduro de litio utilizando ambas ecuaciones, la de Born-Landé y la de Kapustinskii. Compara esos valores con aquellos encontrados en la Tabla 8.3.

8.3. La energía reticular del *cloruro de francio*, FrCl, se estimó en −632 kJ /mol. Calcula un valor para el radio del catión Fr^+. Enumera algunas suposiciones que hayas hecho cuando hacías los cálculos. ¿Tienen tus resultados algún sentido en relación con los de otros metales alcalinos? Explicarlo brevemente.

8.4. Supón que la estructura cristalina fluoruro de lantano(III), LaF_3, es desconocida. Utilizando la ecuación de Kapustinskii, calcula la energía reticular.

8.5. A pesar de que el *berkelio* sólo está disponible en pequeñas cantidades, se ha preparado lo suficiente para determinar algunos parámetros estructurales.

(*a*) Utilizando el valor de 0,97 Å para el radio iónico de Bk^{4+} y usando una red cristalina consistente con la regla de la relación del radio, calcula la energía reticular del dióxido de berkelio(IV), BkO_2.
(*b*) Supón que la regla de la relación de radios no se cumple y que el BkO_2 forma una red tipo yoduro de cadmio. ¿Que influencia tiene esto en tu respuesta?
(*c*) Compara los valores de arriba con los obtenidos por la ecuación de Kapustinskii.

8.6. Explica las siguientes observaciones: el óxido de magnesio (MgO) y el fluroro de sodio (NaF) tienen la misma estructura cristalina y aproximadamente el mismo peso fórmula, pero MgO es casi dos veces más duro que NaF. Los puntos de fusión de MgO y NaF son 2.852 y 993 °C, respectivamente. Los puntos de ebullición de MgO y NaF son 3.600 y 1.695 °C, respectivamente.

8.7. Utilizando la ecuación de Born-Landé como base para tu respuesta, ¿a qué factores puedes atribuir que el MgS sea mucho más duro y funda a más alta temperatura que el LiBr? [$r(Li^+) = 0,90$, $r(Mg^{2+}) = 0,86$, $r(Br^-) = 1,82$, $r(S^{2-}) = 1,70$ Å.] ¿Puedes suponer que los dos adoptan la misma estructura cristalina?; ¿por qué?

***8.8.** Hay alguna especulación en torno a que se pueda preparar un compuesto iónico de un gas noble con la estequiometría Xe^+F^-. Utilizando ambas ecuaciones, Born-Landé y Kapustinskii, calcula la energía reticular para este hipo-

tético compuesto. Ten cuidado con las suposiciones que hagas para establecer un valor para el radio iónico del Xe^+. El radio atómico se da en la Tabla 7.2.

***8.9.** Considera una línea alternada de cationes y aniones como se muestra abajo. Calcula el valor para la constante de Madelung de esta «red».



***8.10.** Utilizando la relación encontrada en la Ecuación (8.8) para la energía reticular total, deriva con respecto a *r* y calcula la constante *B*. Sustituye tu expresión para *B* en la ecuación y muestra que la ecuación de Born-Landé, Ecuación (8.9), es adecuada.

8.11. Dados los siguientes datos, calcula la energía reticular de LiF: $I_{Li} = 520{,}3$ kJ/mol; $\Delta H^0_{sub}(Li) = 159{,}4$ kJ/mol; $A_F = -328{,}0$ kJ/mol; $1/2D_{F\text{-}F} = \Delta H(g) = 79{,}0$ kJ/mol; $\Delta H^0_f(LiF) = -616{,}0$ kJ/mol. Compara tus respuestas con las de la Tabla 8.3.

8.12. Dados los siguientes datos, calcula la energía reticular del cloruro de bario, $BaCl_2$. $I_{1Ba} = 502{,}7$ kJ/mol; $I_{2Ba} = 965{,}0$ kJ/mol; $\Delta H^0_{sub}(Ba) = 175{,}6$ kJ/mol; $A_{Cl} = -349{,}0$ kJ/mol; $1/2D_{Cl\text{-}Cl} = \Delta H(g) = 243{,}0$ kJ/mol; $\Delta H^0_f(BaCl_2) = -858{,}6$ kJ/mol. Compara tu respuesta con aquella calculada utilizando la ecuación de Born-Landé (Nota: tendrás que determinar la estructura cristalina de este compuesto.)

8.13. Escribe un ciclo termodinámico para el calor de formación de KX. Para los casos donde, X = F y Cl, compara las afinidades electrónicas, la energía de enlace X—X y las energías reticulares (de la ecuación de Born-Landé). Comenta el hecho de que F_2 sea más reactivo que el Cl_2 a pesar de que $A_F < A_{Cl}$. (Consejo: asume que ambos compuestos forman una estructura tipo clururo de sodio.)

8.14. Dados los siguientes datos, además de los de las tablas del texto, calcula un valor para el calor de formación del fluoruro de cobre(I), CuF. $I_{Cu} = 745{,}3$ kJ/mol; $\Delta H^0_{sub}(Cu) = 338{,}3$ kJ/mol. (La energía reticular del CuF se debe determinar utilizando la ecuación de Born-Landé. CuF adopta una estructura tipo blenda.)

8.15. La energía de disociación de la molécula de ClF es 246,4 kJ/mol, mientras que el calor de formación estándar de ClF(*g*) es −56,1 kJ/mol. Conociendo que la energía de disociación de Cl_2 es 243,4 kJ/mol, utiliza un ciclo termodinámico para calcular la energía de disociación de F_2.

8.16. Calcula la afinidad protónica del amoníaco, $NH_3(g) + H^+(g) \longrightarrow NH_4^+(g)$, dados los siguientes datos: NH_4F cristaliza en una estructura ZnS (wurtzita); el exponente de Born del cristal es 8; la distancia iónica entre los iones amonio y fluoruro es 2,56 Å; la entalpía de formación del $NH_4F(s)$ es −468,6 kJ/mol; la entalpía de formación del gas amoníaco es −1.171,5 kJ/mol; $1/2D_{H\text{-}H}[= \Delta H(g)]$ es 218,0 kJ/mol; I_H es 1.305,0 kJ/mol; $1/2D_{FF}[= \Delta(g)] = 79{,}0$ kJ/mol; $A_F = -328$ kJ/mol.

***8.17.** ¿Cómo estimarías el cambio de entalpía estándar del proceso CsCl (forma ordinaria) → CsCl (forma NaCl)?

8.18. Cuando el ciclo de Born-Haber se aplicó inicialmente a compuestos iónicos, se conocían todas las cantidades constituyentes termoquímicas excepto la energía reticular y la afinidad electrónica. Las energías reticulares, como hemos visto,

se pueden calcular utilizando la ecuación de Born-Landé, y si en efecto son correctos, es decir, si las suposiciones del modelo fueran correctas, la afinidad electrónica de, por ejemplo, cloruros, debería ser prácticamente constante si se calcula utilizando los datos de la serie de cloruros de metales alcalinos LiCl, NaCl, KCl, RbCl y CsCl. Para verificar este resultado, calcula las energías reticulares de Born-Landé de los cloruros que acabamos de ver y entonces, usando los ciclos de Born-Haber, calcula un valor para la afinidad electrónica del cloruro en cada caso. Los datos termoquímicos necesarios se encuentran en la Tabla 8.3. Calcula también un valor medio para la afinidad electrónica y compárala con el valor aceptado de $-349{,}0$ kJ/mol.

8.19. (*a*) Construye un ciclo termoquímico que te permita calcular la afinidad electrónica del bromo utilizando datos de la formación del bromuro de rubidio, RbBr.

(*b*) Utilizando la energía reticular de Born-Landé que calculaste en la parte (*b*) del Problema 8.1 y tomando datos termoquímicos de la Tabla 8.3, calcula la afinidad electrónica del bromuro usando tu ciclo de Born-Landé. Compara tu resultado con el dado en la Tabla 8.3.

8.20. (*a*) Escribe un ciclo termodinámico para la síntesis de $Na_2O(s)$ a partir de sus elementos constituyentes en sus estados estándar. Identifica todos los datos termoquímicos necesarios para completar el ciclo.

(*b*) Calcula el valor de la energía reticular de $Na_2O(s)$ usando la ecuación de Kapustinskii.

(*c*) Usando los siguientes datos termoquímicos y tu valor de energía reticular determinada en la parte (*b*), calcula un valor para la segunda afinidad del oxígeno. $\Delta H^{0}_{sub}(Na) = 107{,}3$; $I_{Na} = 495{,}9$; $\Delta H^{0}_{f}[Na_2O(s)] = -418{,}0$; $\Delta H(g)[O(g)] = 249{,}1$ kJ/mol; A_1 de oxígeno $= -141{,}0$ kJ/mol.

8.21. Los calores de formación estándar de ZnS (estructura wurtzita) es $-192{,}6$ kJ/mol.

(*a*) Estima un valor de la energía reticular del ZnS utilizando la ecuación de Born-Landé.

(*b*) Utilizando estos dos valores y los siguientes datos termodinámicos, determina un valor para la segunda afinidad electrónica del azufre. $\Delta H_{sub}(Zn) = 130{,}8$ kJ/mol; $\Delta H_{f}(S) = 278{,}8$ kJ/mol; $I_1 = 906{,}4$ kJ/mol; $I_2 = 1.733$ kJ/mol; A_1 del azufre $= -200{,}4$ kJ/mol.

8.22. La energía reticular y el calor de formación estándar de NaH son -782 y $-56{,}3$ kJ/mol respectivamente. El calor de formación estándar ΔH^{0}_{f} de $H(g)$ es 218,0 kJ/mol. Utilizando estos datos y otros que encontrarás en la Tabla 8.3, calcula un valor para la afinidad electrónica del hidrógeno.

8.23. Utilizando los datos de la Tabla 8.5 para $CaCl_n$, calcula el calor de la siguiente relación de desproporción.

$$2CaCl(s) \longrightarrow CaCl_2(s) + Ca(s)$$

¿Podrías predecir si esta reacción ocurrirá?, ¿por qué sí?, ¿o por qué no?

8.24. Utilizando el ciclo de Born-Haber, calcula un valor razonable para ΔH^{0}_{f} de $NaCl_2$. Estima la energía reticular utilizando la ecuación de Kapustinskii. Razona el valor que utilizas para el radio iónico de Na^{2+}. Discute las razones principales por las que $NaCl_2$ podría ser factible o no serlo desde el punto de vista termodinámico. [$I_2(Na) = 4.563$ kJ/mol.]

8.25. Construye un ciclo de Born-Haber que permita calcular un valor razonable de ΔH^{0}_{f} de $Ne^{+}Cl^{-}$. Estima la energía reticular utilizando la ecuación de Kapustinskii. Razona el valor que has utilizado para el radio iónico de Ne^{+}. Discute

la razón principal por la que NeCl podría ser factible o no serlo desde el punto de vista termodinámico [I(Ne) = 2.080 kJ/mol].

8.26. En el Problema 8.8 se estimó la energía reticular para Xe^+F^-. Utiliza esta información para estimar un valor de ΔH_f^0 para este compuesto [I(Xe) = 1.170 kJ/mol].

***8.27.** Vimos que ΔH_f^0 para $CaCl_3$ era +1.585 kJ/mol, y sin embargo no se forma fácilmente. ¿Esperarías que ΔS_f^0 fuera positiva o negativa en la formación de $CaCl_3$? Explica tu razonamiento e indica si el factor entropía podría ayudar a forzar la formación de $CaCl_3$.

8.28. El radio del ion hexacloroberkelato(IV), $BkCl_6^{2-}$, se ha estimado en 3,61 Å. Utilizando este valor, calcula un valor para la energía reticular del hexacloroberkelato(IV) de potasio, K_2BkCl_6.

8.29. En el Problema 7.39 se da el radio termoquímico del catión amonio y es 1,37 Å. Los calores de formación estándar de $NH_4^+(g)$ y $NH_4BrI(s)$ son 630,2 y −270,3 kJ/mol, respectivamente.

(*a*) Utilizando estos datos y otros buscados en el texto, calcula un valor para la energía reticular del NH_4Br utilizando un ciclo de Born-Haber.

(*b*) Calcula el radio termoquímico del catión amonio utilizando la ecuación de Kapustinskii y compara tu resultado con el valor anterior.

8.30. En el Problema 7.40 se dijo que el radio termoquímico del ion hidróxido era 1,33 Å . Los calores de formación estándar de $OH^-(g)$ y $NaOH(s)$ son −143,5 y −425,6 kJ/mol, respectivamente.

(*a*) Utilizando estos datos y otros buscados en el texto, calcula un valor para la energía reticular del NaOH utilizando un ciclo de Born-Haber.

(*b*) Verifica el radio anterior del anión hidróxido utilizando la ecuación de Kapustinskii.

8.31. Utilizando los datos obtenidos en los Problemas 8.29 y 8.30, y la ecuación de Kapustinskii, calcula el calor de formación estándar de $NH_4OH(s)$.

8.32. Los calores de formación estándar y la energía reticular del tetrahidroborato de sodio, $NaBH_4$, son −183,3 y −703 kJ/mol, respectivamente. Calcula un valor para el calor de formación estándar de $BH_4^-(g)$.

8.33. El calor de formación estándar del $PtCl_6^{2-}(g)$ es −774 kJ/mol. La energía reticular de $K_2PtCl_6(s)$ es −1.468 kJ/mol. Calcula un valor para el calor de formación estándar del hexacloroplatinato de potasio, K_2PtCl_6.

8.34. Utilizando los datos del Problema 8.32, calcula un valor para el radio termoquímico del ion, BH_4^-.

8.35. La energía reticular de $CaC_2(s)$ es −2.911 kJ. Calcula un valor para el radio termoquímico del ion carburo, C_2^{2-}.

8.36. Dado que la energía reticular del cloruro de pentaminonitrocobalto(III), $[Co(NHH_3)_5(NO_2)]Cl_2$, es −1.013 kJ/mol, estima el radio iónico efectivo del catión complejo y especula sobre la estructura cristalina de este compuesto (r_{Cl^-} = 1,67 Å).

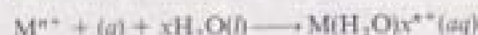
8.37. ¿Quién tendrá mayor radio iónico, el hierro(II) de bajo espín o el hierro(II) de alto espín? Brevemente, explica tu respuesta. (Supón un campo octaédrico.)

8.38. En un campo octaédrico débil, ¿qué ion, Cr^{3+} o Fe^{3+}, tendrá un radio iónico mayor? Brevemente, razona tu respuesta.

8.39. Utilizando las energías reticulares observadas que se dan a continuación, estima la magnitud de Δ_o en cristales de VO, MnO, FeO coordinados octaédricamente. Explica tu método de cálculo detalladamente.

Oxido	**Energía reticular kJ/mol**
CaO	−3.465,2
TiO	−3.881,9
VO	−3.916,6
MnO	−3.813,3
FeO	−3.922,9
CoO	−3.991,9
NiO	−4.076,0
ZnO	−4.035,0

8.40. El calor de hidratación se define como la energía asociada con la siguiente reacción general:



$$M^{n+} + (g) + xH_2O(l) \longrightarrow M(H_2O)x^{n+}(aq)$$

Los calores de hidratación como las energías reticulares dependen de la relación carga/radio (Z/r) o densidad de carga. A continuación se dan los calores de hidratación ΔH_{hid} a 25 °C y el desdoblamiento del campo ligando Δ_o para algunos iones divalentes de metales de transición coordinados octaédricamente.

(*a*) Representa en ordenadas los calores de hidratación ($-\Delta H_{hid}$) frente al número de electrones *d* en abscisas.

M^{2+}	$-\Delta H_{hid}$, kJ/mol	Δ_o, cm^{-1}
Ca^{2+}	2.470	0
V^{2+}	2.780	12.600
Cr^{2+}	2.794	13.900
Mn^{2+}	2.736	7.800
Fe^{2+}	2.845	10.400
Co^{2+}	2.916	9.300
Ni^{2+}	3.000	8.500
Cu^{2+}	3.000	12.600
Zn^{2+}	2.930	0

(*b*) i) El incremento general en $-\Delta H_{hid}$.
ii) Las dos jorobas de la curva.

(*c*) Calcula la energía de estabilización del campo cristalino, en términos de Δ_o, para las configuraciones de alto espín desde d^1 a d^9.

(*d*) Utiliza los valores dados de Δ_o para obtener la energía de estabilización del campo cristalino en kilojulios por mol para cada uno de estos iones. (*Nota:* 1 cm^{-1} = 0,0120 kJ/mol.)

(*e*) Aplica la energía de estabilización del campo cristalino como un término correctivo para dar los calores de hidratación y representa los calores de hidratación estimados en ausencia de efectos del campo ligando frente al número de electrones *d*. ¿Cuál es la forma de la curva?

PARTE C

QUIMICA DESCRIPTIVA DE LOS ELEMENTOS REPRESENTATIVOS

En esta sección independiente se presenta la química descriptiva de los elementos representativos a través de los once capítulos siguientes. Los títulos de estos capítulos se indican a continuación.

CAPITULO 9

CONSTRUCCION DE UN CONJUNTO DE IDEAS INTERRELACIONADAS PARA DAR SENTIDO A LA TABLA PERIODICA

Uno de los aspectos más atractivos de la ciencia química es la forma en que todo se enlaza entre sí. Normalmente los estudiantes aprenden primero las estructuras atómicas y moleculares básicas, añaden algún conocimiento sobre termodinámica, cinética y equilibrio, y entonces rápidamente comienzan a aplicar estas ideas a tópicos más avanzados. Por ejemplo, puede que ya hayas estudiado los Capítulos 2 al 6 de este libro y visto cómo las ideas sobre las que trabajaste tan duro para alcanzar un conocimiento en tus experiencias previas con la química proporcionan la base para el estudio de los compuestos de coordinación. O quizá hayas leído los Capítulos 7 y 8 sobre los aspectos estructurales y energéticos de la química del estado sólido. Por otra parte, puede que hayas saltado directamente del Capítulo 1 a este punto para iniciar un estudio de la química de la tabla periódica y los elementos representativos. En cualquier caso, independientemente de qué orden hayas seguido en tu camino a través de la disciplina que nosotros llamamos química, el punto final es el desarrollo de una red interrelacionada de ideas que puedas utilizar para racionalizar y predecir una variedad de comportamientos químicos. En ningún sitio esa red es tan esencial como en el estudio de lo que se llama *química descriptiva*: las propiedades, estructuras, reacciones y aplicaciones de los elementos y sus compuestos más importantes.

En la segunda mitad del siglo XIX, el desarrollo de la tabla periódica coincidió estrechamente con el emerger de la química inorgánica y con buena razón. Incluso hace un siglo, la gran obra maestra empírica de Mendeleev fue la organización de cualquier estudio de los elementos y sus compuestos. Una vez que la revolución cuántica de los años veinte estableció firmemente su base

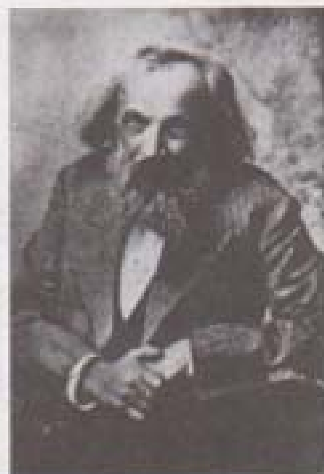
electrónica, la tabla periódica se convirtió en un marco maravilloso para el estudio de la química descriptiva. Ahora, que ya estamos a las puertas del siglo XXI, la química conocida de los ciento diez elementos es increíblemente rica y diversa y todavía sigue creciendo. Incluso vencer una pequeña parte de esa química no es mayor problema. Necesitamos elegir cuidadosamente nuestro punto de partida y movernos despacio y lógicamente a través de este inmenso campo de estudio.

En este capítulo hacemos este comienzo. Aquí empezaremos a construir una red de ideas organizadas y específicas en la cual basar nuestra comprensión de la tabla periódica y la química de los elementos. Las ideas tratadas en este capítulo van a ser: 1) la ley periódica; 2) el principio de singularidad; 3) el efecto diagonal; 4) el efecto del par inerte, y 5) la división de los elementos en metales, metaloides y no metales.

Los próximos capítulos serán la base para un estudio sistemático de la química de los elementos. En el Capítulo 10 veremos el hidrógeno y los hidruros, y luego, en el Capítulo 11, el oxígeno, los óxidos y los hidróxidos. Según avancemos por estos próximos capítulos añadiremos dos ideas adicionales a nuestra red. En el Capítulo 11, el carácter ácido-base de los óxidos e hidróxidos se convertirá en el sexto componente, y en el Capítulo 12 añadiremos el conocimiento de potenciales de reducción estándar. Con esta red de siete ideas en su lugar procederemos (en los Capítulos 12 a 19) a discutir la química de los elementos de los grupos principales (o representativos) (normalmente definidos como aquellos en los cuales los orbitales *ns* y *np* están parcialmente llenos).

9.1. LA LEY PERIODICA

La primera y principal de las ideas básicas en nuestra red ha de ser la *ley periódica.* Formulada originariamente por Dimitri Mendeleev (e independientemente por Lothar Meyer) en las décadas de 1860 y 70, la versión moderna de esta ley establece que una repetición periódica de propiedades físicas y químicas ocurre cuando los elementos se colocan en orden creciente a su número atómico. Date cuenta que cuando Mendeleev construyó sus tablas periódicas (un ejemplo de las cuales se da en la Figura 9.1), ordenó los elementos por sus masas atómicas en vez de por sus números atómicos e intentó colocar los elementos con valencias similares en el mismo grupo. Encontrando que algunos elementos no encajaban bien dejó espacios para representar elementos todavía no descubiertos. Por interpolación de los elementos que rodeaban los espacios, Mendeleev predijo los valores de muchos de estos elementos desconocidos. Tres de estos elementos no descubiertos fueron designados como eka-aluminio (PA = 68), eka-silicio (PA = 72), y eka-boro (PA = 44), donde, por ejemplo, el eka-aluminio indica en su tabla el primer elemento debajo del aluminio. (Observa que ambos, el boro y el eka-boro están en el borde izquierdo de la columna «Gruppe III», mientras que el aluminio y el eka-aluminio están en el borde derecho.) En los siguientes quince años, estos elementos (llamados galio, germanio y escandio, respectivamente



Reihen	Gruppe I. — R^2O	Gruppe II. — RO	Gruppe III. — R^2O^3	Gruppe IV. RH^4 RO^2	Gruppe V. RH^3 R^2O^5	Gruppe VI. RH^2 RO^3	Gruppe VII. RH R^2O^7	Gruppe VIII. — RO^4
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9.4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27.3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35.5	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63,
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—		—	—	—	
10	—	—	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199,
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—	
12	—	—	—	Th = 231	—	U = 240	—	— — — —

Figura 9.1. Tabla periódica publicada en 1872 por Dimitri Mendeleev (en la foto). El eka-aluminio, el eka-silicio y el eka-boro (sombreados) fueron descubiertos más tarde y nombrados galio, germanio y escandio en honor a los países de los descubridores. [Ref. 16.] (*Foto The Chemical Heritage Foundation.*)

por los países de sus descubridores) fueron aislados y caracterizados. La concordancia entre los valores experimentales de las propiedades de estos elementos y aquellos predichos por Mendeleev produjeron ciertamente un soporte espectacular para sus ideas.

Hoy damos por sentado la disposición de estos elementos en períodos y grupos. Como es normal ha habido muchos cambios desde los días de Mendeleev. La ordenación por el número atómico en vez de por la masa atómica, por ejemplo, y el descubrimiento de los gases nobles son dos de los más significativos. La Figura 9.2 muestra el número de elementos conocidos a lo largo del tiempo. Fíjate que sólo unos sesenta elementos eran conocidos en la

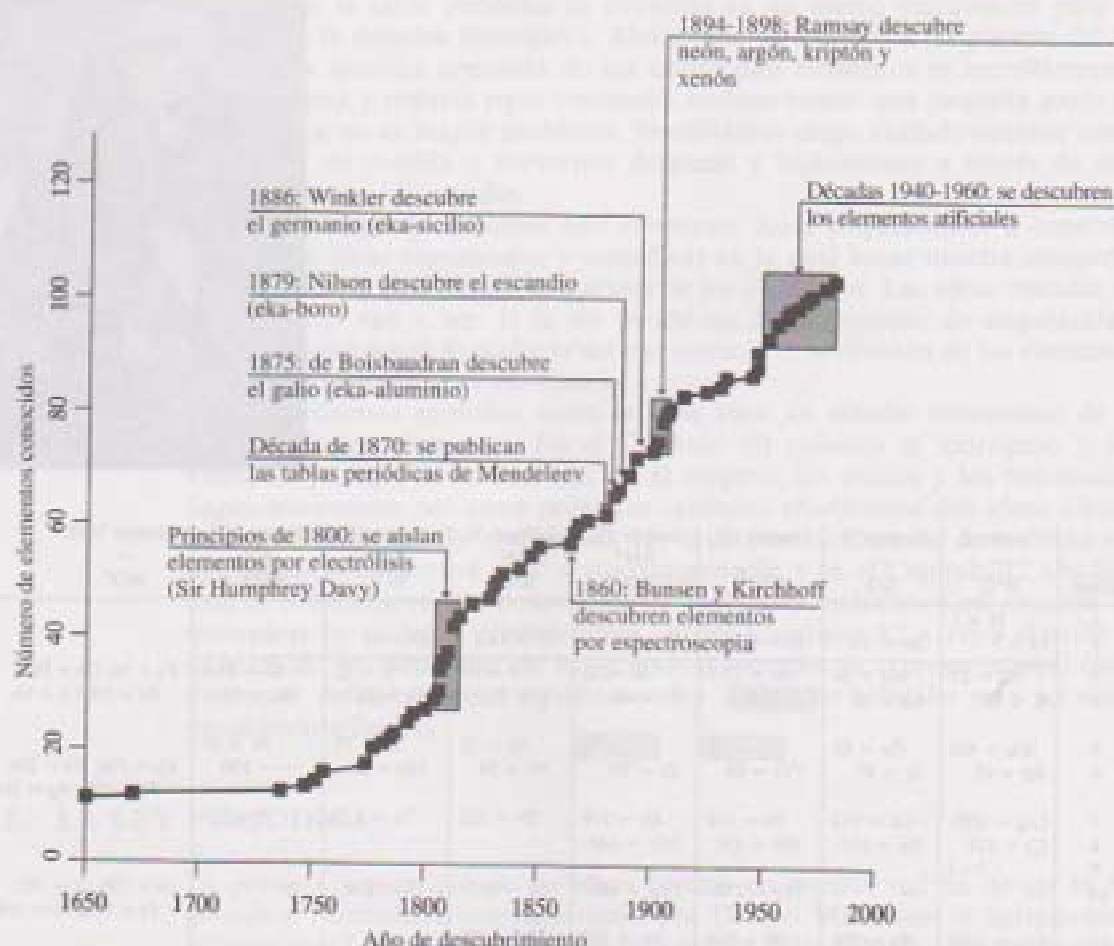


Figura 9.2. Gráfica del número de elementos conocidos frente al tiempo.

época de Mendeleev. El descubrimiento de los otros cincuenta unido a una comprensión (¡conseguida en los últimos cien años!) del papel de la estructura atómica organizando los elementos, ha acabado en nuestra moderna tabla periódica mostrada en la Figura 9.3. Observa, sin embargo, que la idea original de Mendeleev de grupos de elementos con propiedades similares es totalmente evidente más de cien años después de su trabajo. A algunos de estos grupos, como el de los gases nobles, les han sido dados nombres especiales. Otros grupos y nombres de períodos comúnmente aceptados (y algunos bastante oscuros) se indican en la Figura 9.4. Recuerda de cursos anteriores que los elementos de un grupo dado tienen configuraciones electrónicas y valencias similares. Estas configuraciones han sido incluidas en la Figura 9.3. Por ejemplo, los elementos del Grupo 1A (los metales alcalinos) tienen la estructura electró-

	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	1 **H** $1s^1$																	2 **He** $1s^2$
2	3 **Li** $2s^1$	4 **Be** $2s^2$											5 **B** $2s^2 2p^1$	6 **C** $2s^2 2p^2$	7 **N** $2s^2 2p^3$	8 **O** $2s^2 2p^4$	9 **F** $2s^2 2p^5$	10 **Ne** $2s^2 2p^6$
3	11 **Na** $3s^1$	12 **Mg** $3s^2$											13 **Al** $3s^2 3p^1$	14 **Si** $3s^2 3p^2$	15 **P** $3s^2 3p^3$	16 **S** $3s^2 3p^4$	17 **Cl** $3s^2 3p^5$	18 **Ar** $3s^2 3p^6$
4	19 **K** $4s^1$	20 **Ca** $4s^2$	21 **Sc** $4s^2 3d^1$	22 **Ti** $4s^2 3d^2$	23 **V** $4s^2 3d^3$	24 **Cr** $4s^1 3d^5$	25 **Mn** $4s^2 3d^5$	26 **Fe** $4s^2 3d^6$	27 **Co** $4s^2 3d^7$	28 **Ni** $4s^2 3d^8$	29 **Cu** $4s^1 3d^{10}$	30 **Zn** $4s^2 3d^{10}$	31 **Ga** $4s^2 4p^1$	32 **Ge** $4s^2 4p^2$	33 **As** $4s^2 4p^3$	34 **Se** $4s^2 4p^4$	35 **Br** $4s^2 4p^5$	36 **Kr** $4s^2 4p^6$
5	37 **Rb** $5s^1$	38 **Sr** $5s^2$	39 **Y** $5s^2 4d^1$	40 **Zr** $5s^2 4d^2$	41 **Nb** $5s^1 4d^4$	42 **Mo** $5s^1 4d^5$	43 **Tc** $5s^2 4d^5$	44 **Ru** $5s^1 4d^7$	45 **Rh** $5s^1 4d^8$	46 **Pd** $4d^{10}$	47 **Ag** $5s^1 4d^{10}$	48 **Cd** $5s^2 4d^{10}$	49 **In** $5s^2 5p^1$	50 **Sn** $5s^2 5p^2$	51 **Sb** $5s^2 5p^3$	52 **Te** $5s^2 5p^4$	53 **I** $5s^2 5p^5$	54 **Xe** $5s^2 5p^6$
6	55 **Cs** $6s^1$	56 **Ba** $6s^2$	57 **La** $6s^2 5d^1$	72 **Hf** $6s^2 5d^2$	73 **Ta** $6s^2 5d^3$	74 **W** $6s^2 5d^4$	75 **Re** $6s^2 5d^5$	76 **Os** $6s^2 5d^6$	77 **Ir** $6s^2 5d^7$	78 **Pt** $6s^1 5d^9$	79 **Au** $6s^1 5d^{10}$	80 **Hg** $6s^2 5d^{10}$	81 **Tl** $6s^2 6p^1$	82 **Pb** $6s^2 6p^2$	83 **Bi** $6s^2 6p^3$	84 **Po** $6s^2 6p^4$	85 **At** $6s^2 6p^5$	86 **Rn** $6s^2 6p^6$
7	87 **Fr** $7s^1$	88 **Ra** $7s^2$	89 **Ac** $7s^2 6d^1$	104 **Unq** $7s^2 6d^2$	105 **Unp** $7s^2 6d^3$	106 **Unh** $7s^2 6d^4$	107 **Uns** $7s^2 6d^5$	108 **Uno** $7s^2 6d^6$	109 **Une** $7s^2 6d^7$									

58 **Ce** $6s^2 4f^1 5d^1$	59 **Pr** $6s^2 4f^3$	60 **Nd** $6s^2 4f^4$	61 **Pm** $6s^2 4f^5$	62 **Sm** $6s^2 4f^6$	63 **Eu** $6s^2 4f^7$	64 **Gd** $6s^2 4f^7 5d^1$	65 **Tb** $6s^2 4f^9$	66 **Dy** $6s^2 4f^{10}$	67 **Ho** $6s^2 4f^{11}$	68 **Er** $6s^2 4f^{12}$	69 **Tm** $6s^2 4f^{13}$	70 **Yb** $6s^2 4f^{14}$	71 **Lu** $6s^2 4f^{14} 5d^1$
90 **Th** $7s^2 6d^2$	91 **Pa** $7s^2 5f^2 6d^1$	92 **U** $7s^2 5f^3 6d^1$	93 **Np** $7s^2 5f^4 6d^1$	94 **Pu** $7s^2 5f^6$	95 **Am** $7s^2 5f^7$	96 **Cm** $7s^2 5f^7 6d^1$	97 **Bk** $7s^2 5f^9$	98 **Cf** $7s^2 5f^{10}$	99 **Es** $7s^2 5f^{11}$	100 **Fm** $7s^2 5f^{12}$	101 **Md** $7s^2 5f^{13}$	102 **No** $7s^2 5f^{14}$	103 **Lr** $7s^2 5f^{14} 6d^1$

Figura 9.3. Tabla periódica moderna con configuraciones electrónicas.

Figura 9.4. Nombres comunes de grupos y períodos en la tabla periódica.

nica general [gas noble] ns^1, mientras que los elementos del Grupo 7A (los halógenos) tienen la configuración [gas noble] ns^2np^5. [Cuando están llenos los subniveles $(n-1)d$ e incluso a veces los $(n-2)f$ junto con los subniveles llenos ns y np, estos orbitales completos se denominan colectivamente *configuración de gas pseudonoble*.] Dadas estas similitudes electrónicas esperamos, y de hecho encontramos, muchas similitudes químicas entre los miembros de un grupo dado. La mayoría de los capítulos restantes de este libro tratarán la química descriptiva de cada grupo de los elementos representativos.

¿Qué características y propiedades de los elementos muestran las tendencias periódicas? Lo más probable es que hayas estudiado alguna de éstas en cursos de química previos y podría ser útil repasarlas llegados a este punto. Los radios atómicos, energías de ionización, afinidad electrónica y electronegatividad estarán entre las más importantes de nuestra red. Antes de empezar una discusión sobre la periodicidad conviene hacer una advertencia. No memorices las tendencias presentadas, en vez de ello confía en tu trabajo de desarrollo para ayudarte a racionalizarlas y predecirlas. Si de verdad comprendes estos conceptos intenta escribir tus ideas. Cuando puedas redactar un párrafo bien escrito sobre las tendencias en cada propiedad habrás comenzado a comprender realmente, no a memorizar, la tabla periódica.

Carga nuclear efectiva

Una pieza clave para la comprensión de las propiedades periódicas es el concepto de carga nuclear efectiva (Z_{ef}). Aunque las ideas esenciales sobre la Z_{ef} se presentan casi siempre en cursos introductorios, el término Z_{ef} no está siempre explícitamente definido o incluso discutido. La *carga nuclear efectiva* actuando sobre un electrón dado es la verdadera carga nuclear (número atómico) menos una constante de pantalla oculta que tiene en cuenta el efecto de los *electrones de pantalla*, electrones más cercanos al núcleo que el electrón en consideración. La relación entre la carga nuclear real Z, la constante de pantalla σ, y la carga nuclear efectiva Z_{ef} se muestra en la Ecuación (9.1):

$$Z_{ef} = Z - \sigma \tag{9.1}$$

En muchos cursos introductorios, σ se toma como un número entero que representa el número de electrones de la capa más interna, o de pantalla. Por ejemplo, consideremos el neón, que tiene una configuración electrónica de $1s^2 2s^2 2p^6$. Para calcular la carga nuclear efectiva actuando sobre un electrón de valencia $2s$ o $2p$, notemos que hay dos electrones ($1s$) internos o de pantalla. Tomar σ como 2 produce una carga nuclear efectiva de $(10 - 2 =) + 8$. Al hacer este cálculo asumimos que los dos electrones $1s$ internos del helio apantallan completamente los electrones de valencia $2s$ y $2p$ de la carga nuclear $+10$, mientras que los electrones $2s$ y $2p$, todos a la misma distancia del núcleo, no se apantallan unos a otros en absoluto. Consecuentemente estimamos que los electrones de valencia reciben una carga neta de $+8$. Date cuenta que el asumir que σ sea igual al número de electrones de la capa más interna, arroja una carga nuclear efectiva que es igual al número de grupo del elemento. Esto conduce a que la Z_{ef} para cualquier gas noble es $+8$. Observa también que este resultado requiere que los subniveles llenos $(n-1)d^{10}$ y $(n-2)f^{14}$ (donde n es el número cuántico principal de los electrones de valencia) sean considerados electrones de apantallamiento. Por ejemplo, la Z_{ef} para el kriptón[1], $[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^6$, también viene a ser $(36 - 28 =) + 8$, donde los electrones $3d$ están considerados como de pantalla. Esta correlación de la carga nuclear efectiva con el número de grupo será útil a través de nuestra discusión de los elementos representativos. Por ejemplo, verifica por ti mismo que la Z_{ef} para el *Ca* viene a ser $+2$.

Reglas de Slater—Reglas empíricas para determinar σ

En 1930, J. S. Slater formuló un conjunto de reglas empíricas para determinar la constante de pantalla σ. Estas reglas estaban basadas en cálculos en los cuales las energías y tamaños de los orbitales atómicos en átomos multi o polielectrónicos se estiman por el «método del campo autoconsistente (SCF)[2]». El método SCF considera que un electrón dado está en el campo de potencial que crean la carga nuclear más el

---

[1] Según el orden de llenado de los orbitales.
[2] SCF = Self-consistent field.

efecto neto de todas las nubes cargadas negativamente de los otros electrones. Este campo refina constantemente en los cálculos hasta que el resultado llega a ser autoconsistente. Aunque que el método va más allá del objetivo de este texto, tales cálculos están normalmente dentro de un 1 o 2 por 100 de las energías de los orbitales atómicos como se deduce de los espectros atómicos de líneas.

Las reglas de Slater para determinar la constante de pantalla σ se dan en la Tabla 9.1. Para ver cómo se utilizan estas reglas podemos calcular la carga nuclear efectiva que actúa sobre un electrón de valencia 2*s* o 2*p* del neón. (Entonces podemos comparar nuestros resultados con aquellos obtenidos asociando σ con el número de electrones de la capa más interna.) Para utilizar las reglas de Slater primero escribiremos la configuración electrónica de la forma correcta (regla 1): $(1s^2)(2s^2, 2p^6)$. Los otros siete electrones de valencia aportarán una contribución de 7 × 0,35 (regla 2*b*), mientras que los electrones 1*s* harán una contribución de 2 × 0,85 (regla 2*c*). La carga nuclear efectiva se calculará como se muestra en la Ecuación (9.2):

$$Z_{ef} = 10 - [(7 \times 0{,}35) + (2 \times 0{,}85)] = 5{,}85 \qquad (9.2)$$

Tabla 9.1. Reglas de Slater para determinar constantes de pantalla

1. Cuando se escriba la configuración electrónica de un elemento, agrupa los orbitales y ordénalos de la siguiente manera:

   $(1s)(2s, 2p)(3s, 3p)(3d)(4s, 4p)(4d)(4f)(5s, 5p)\cdots$

2. Para establecer la constante de pantalla para cualquier electrón suma las siguientes contribuciones:
   (*a*) Cero para cualquier electrón en los grupos exteriores (a la derecha) al que se considera.
   (*b*) Una contribución de 0,35 para cualquiera de los otros electrones dentro del mismo grupo (excepto en el grupo 1*s*, donde la contribución a utilizar es de 0,30).
   (*c*) Si el electrón dado está en un grupo (*ns*, *np*), una contribución de 0,85 para cada uno de los electrones en el grupo inmediatamente más próximo (inmediatamente a la izquierda del grupo que contiene el electrón dado).
   (*d*) Si el electrón dado está en un grupo (*nd*) o (*nf*), una contribución de 1,00 para cada uno de los electrones en el grupo inmediatamente más cercano.
   (*e*) Una contribución de 1,00 para cada electrón en los grupos todavía más bajos o más lejanos.

Este resultado es menor que el de 8 que calculamos asumiendo que sólo los electrones más internos apantallan completamente el electrón de valencia respecto al núcleo. Un valor inferior es consistente con la idea de que los electrones 2*s* y 2*p* se apantallan unos a otros de la carga nuclear en un grado inferior (35 por 100). En cualquier caso, 5,85 es todavía un valor alto y demuestra por qué es tan difícil arrancar un electrón de un gas noble.

La carga nuclear efectiva que actúa sobre un electrón 1*s* de neón será todavía más alta, como muestra la Ecuación (9.3):

$$Z_{ef} = 10 - [(8 \times 0{,}0) + (1 \times 0{,}30)] = 9{,}7 \qquad (9.3)$$

La carga nuclear efectiva que actúa sobre un electrón de valencia 4*s* o 4*p* del átomo de kriptón se calcula en la Ecuación (9.4) utilizando la siguiente configuración electrónica:

$$(1s^2)\,(2s^2, 2p^6)\,(3s^2, 3p^6)\,(3d^{10})\,(4s^2, 4p^6)$$

$$Z_{ef} = 36 - [(7 \times 0{,}35) + (10 \times 0{,}85) + (18 \times 1{,}00)] = 7{,}05 \qquad (9.4)$$

Radios atómicos

La Figura 9.5 muestra la variación de radios atómicos en los elementos representativos. Deberíamos ser capaces de utilizar el concepto de carga nuclear efectiva que acabamos de presentar para racionalizar estas tendencias. Fíjate que la carga nuclear efectiva (la cual podemos asociar toscamente con el número de grupo) se incrementa a través de un período y que este incremento predice una disminución en los radios atómicos. Esta disminución tiene sentido porque la nube de electrones de los orbitales que se llenan a través del período se contraerá al igual que se incrementa la carga nuclear efectiva positiva en el centro. (Ver Problema 9.17 para los resultados cuando las reglas de Slater se utilizan para calcular la carga nuclear efectiva a través de un período.) Cuando se comienza un nuevo período, los radios atómicos vuelven a un valor todavía más grande debido al incremento de tamaño de los orbitales atómicos con el valor de *n*, el número cuántico principal, y la vuelta a una menor carga nuclear efectiva. Fíjate, por ejemplo, en los radios atómicos de los elementos del Grupo 1A. El radio atómico del potasio es más grande que el del sodio, y así sucesivamente conforme se baja en el grupo.

Probablemente hayas notado que muchos estudiantes intentan memorizar tendencias como las presentadas a continuación. Conforme nuestra red se desarrolla, las relaciones como la de la Z_{ef} y los radios atómicos se harán más claras. Como sugerimos previamente, intenta construir un párrafo explicando

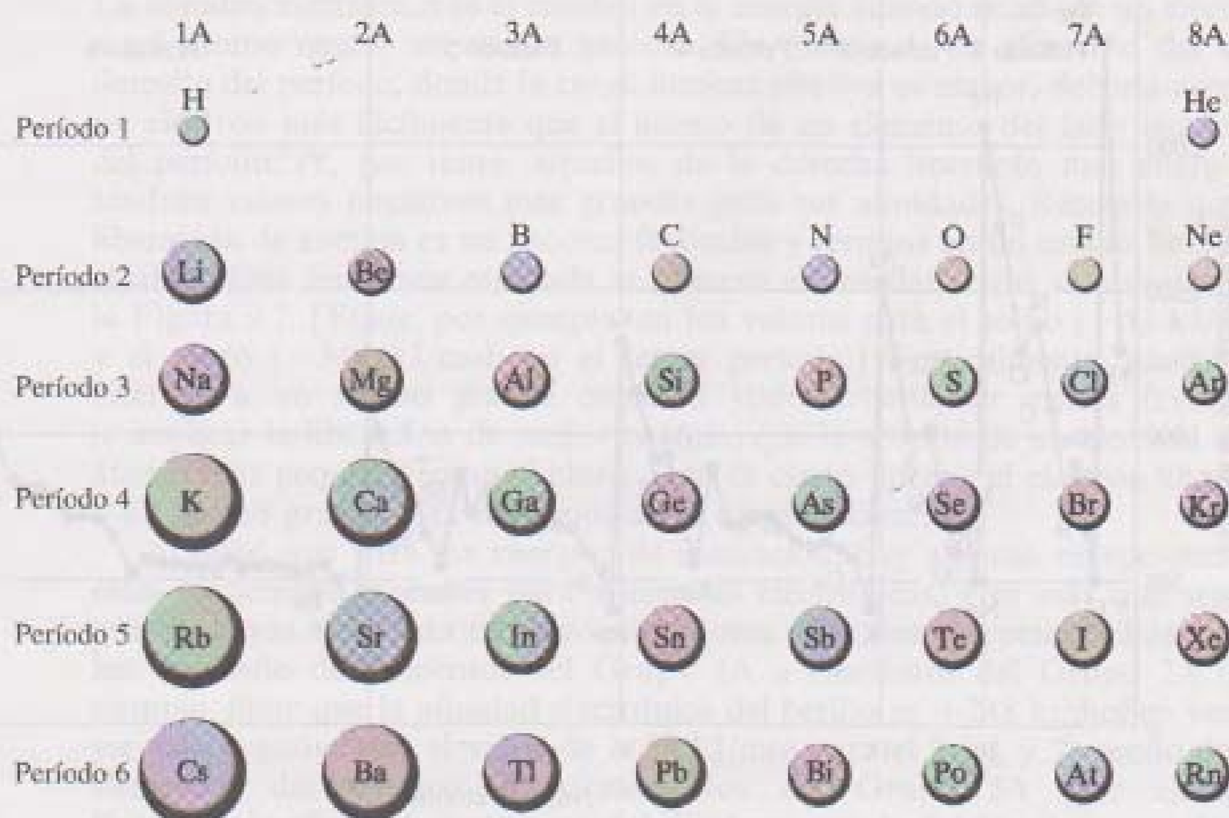


Figura 9.5. Variación de los radios atómicos en los elementos representativos. [Adaptado de la Referencia 16.]

cómo varía horizontal y verticalmente la Z_{ef} y cómo siguen las tendencias dentro del radio atómico. Habiendo hecho esto satisfactoriamente, no necesitarás preocuparte de memorizar conscientemente estas cosas. ¡Las sabrás porque las comprenderás!

Energía de ionización

Tendencias similares en la energía de ionización, afinidad electrónica, y electronegatividad se pueden explicar por referencias a la carga nuclear efectiva y el tamaño de los átomos. Concéntrate en las tendencias generales mostradas en esas figuras. Recuerda que la *energía de ionización* es la necesaria para arrancar un electrón de un átomo gaseoso neutro. Varía con el número atómico, como se muestra en la Figura 9.6. Fíjate que el incremento general en la Z_{ef} a través de un período dado justifica que la energía de ionización se incrementa de izquierda a derecha.

Las excepciones a esta tendencia general, por ejemplo, yendo desde el berilio al boro o del nitrógeno al oxígeno en el segundo período, son fácilmente racionalizadas. Estudiaste éstas en anteriores cursos de química, y no gastaremos mucho tiempo explicándolas aquí. Es suficiente con decir que la excepción entre los Grupos 2A y 3A ocurre porque ahora se arranca un electrón *np* en vez de uno *ns*. Un electrón en un orbital *np* tiene mayor energía que uno en un orbital *ns*, y consecuentemente se necesita menos energía para arrancarlo.

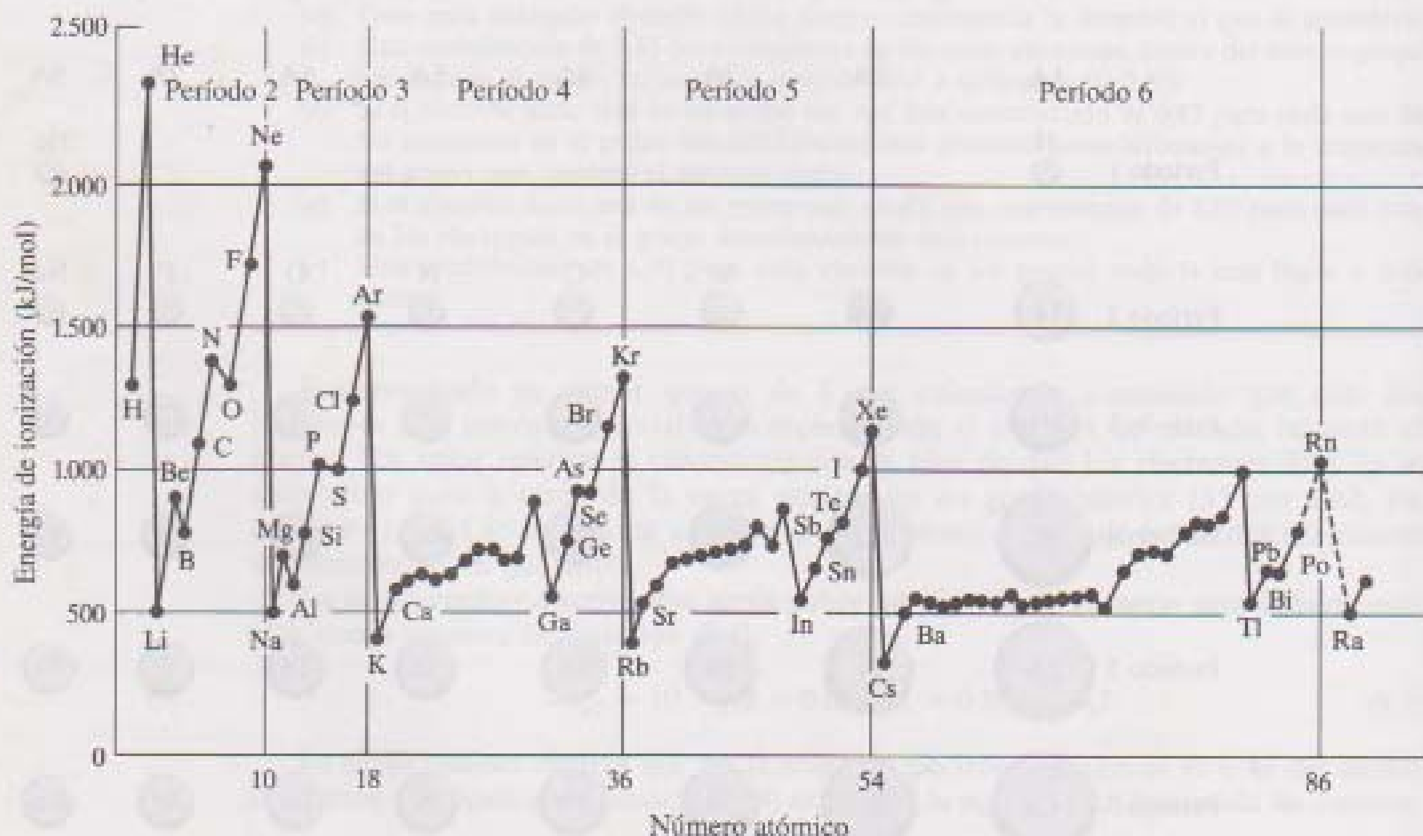


Figura 9.6. Gráfica de las energías de ionización (en kilojulios por mol) con respecto a los números atómicos. Las energías de ionización generalmente se incrementan a través de un período y disminuyen en un grupo.

La excepción entre los Grupos 5A y 6A se explica con el diagrama de orbitales para elementos del Grupo 6A mostrado a continuación:



Date cuenta que el electrón que se va a arrancar (dentro del círculo) ocupa el mismo volumen de espacio (y está apareado) que el otro electrón en ese orbital. El electrón *np*, dentro del círculo, es más fácil de arrancar de lo esperado debido a la repulsión electrón-electrón entre estos dos electrones.

Verticalmente, arrancar el electrón 4*s* del átomo de potasio debería necesitar menos energía que arrancar el electrón 3*s* del sodio, porque el electrón que se elimina recibe menos carga nuclear efectiva.

Los Problemas 9.27 y 9.28, al final de este capítulo, tratan otras excepciones a las ya mencionadas, en la tendencia horizontal. Como estas tendencias son generalmente discutidas en cursos introductorios de química, puede que desees revisarlos por tu cuenta más detalladamente y entonces intentar hacer los problemas.

Afinidad electrónica

La afinidad electrónica es el cambio en la energía cuando se añade un electrón a un átomo neutro en estado gaseoso. Un átomo de un elemento del lado derecho del período, donde la carga nuclear efectiva es mayor, debería aceptar un electrón más fácilmente que el átomo de un elemento del lado izquierdo del período. (Y, por tanto, aquellos de la derecha liberarán más energía y tendrán valores negativos más grandes para sus afinidades. Recuerda que la liberación de energía es un proceso favorable y termina en un estado final más estable.) Esta tendencia esperada se observa en los datos que se muestran en la Figura 9.7. [Fíjate, por ejemplo, en los valores para el sodio (−53 kJ/mol) y el cloro (−348 kJ/mol) en el tercer período.] Verticalmente, añadir un electrón a un átomo grande como el yodo debería ser menos favorable (e implicar la liberación de menos energía) que la adición de un electrón a un átomo más pequeño como el cloro. Esto es cierto porque el electrón añadido a un átomo grande está más lejos de la carga nuclear.

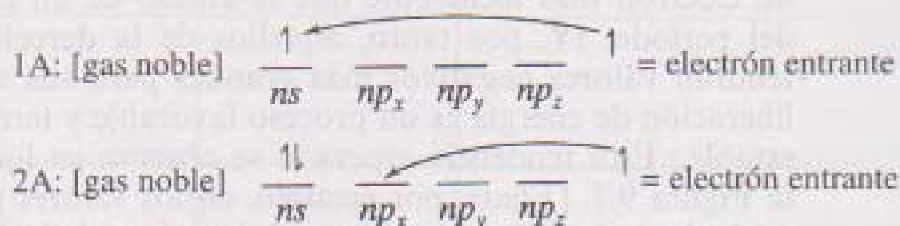
Al igual que para las energías de ionización, hay algunas excepciones en estas tendencias generales para afinidades electrónicas, y es más que seguro que las hayas estudiado en cursos anteriores. Hay dos excepciones horizontales: 1) yendo de elementos del Grupo 1A a elementos del Grupo 2A (por ejemplo, fíjate que la afinidad electrónica del berilio es +248 kj/mol en vez de ser más negativa que el valor de −58 kJ/mol para el litio), y 2) yendo desde elementos del Grupo 4A a elementos del Grupo 5A (por ejemplo, fíjate que la afinidad electrónica del nitrógeno es de 0 kJ/mol en vez de ser más negativa que la del carbono, que es de −123 kJ/mol). Una excepción vertical se encuentra entre los elementos del segundo y tercer período. [Por

1A							8A
H −77	2A	3A	4A	5A	6A	7A	He (21)
Li −58	Be (241)	B −23	C −123	N 0	O −142	F −333	Ne (29)
Na −53	Mg (230)	Al −44	Si −120	P −74	S −200	Cl −348	Ar (35)
K −48	Ca (154)	Ga (−35)	Ge −118	As −77	Se −195	Br −324	Kr (39)
Rb −47	Sr (120)	In −34	Sn −121	Sb −101	Te −190	I −295	Xe (40)
Cs −45	Ba (52)	Tl −48	Pb −101	Bi −100	Po ?	At ?	Rn ?

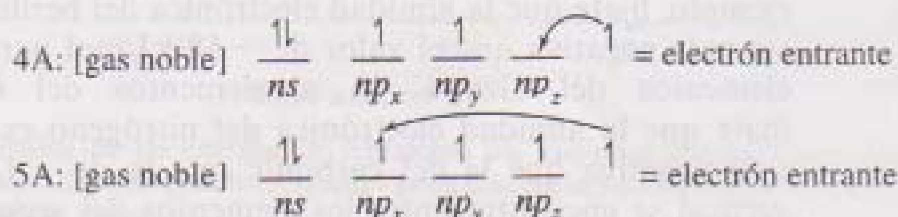
Figura 9.7. Variación de las afinidades electrónicas (en kilojulios por mol) de los elementos representativos. [Ref. 21.]

ejemplo, el flúor tiene *menos* afinidad electrónica (−333 kJ/mol) que el cloro (−348 kJ/mol)].

La primera excepción se explica utilizando los diagramas de orbitales de los elementos de los Grupos 1A y 2A mostrados debajo. Date cuenta que el electrón entrante en un elemento de Grupo 2A debe ocupar un orbital *np* que es de mayor energía que el *ns* que ocupará el electrón entrante en un elemento de Grupo 1A. Consecuentemente, menor energía será liberada en el caso de un elemento del Grupo 2A.



La segunda excepción también se explica utilizando un conjunto de diagramas de orbitales apropiados. Como se muestra a continuación, el electrón entrante en un elemento del Grupo 4A ocupa el orbital *np* que queda vacío, mientras que para un elemento del Grupo 5A el nuevo electrón se debe colocar en un orbital *np* ya ocupado. Consecuentemente, en el segundo, la repulsión electrón-electrón hace más difícil aceptar al electrón entrante (y menos energía es liberada) de lo esperado basándose solamente en las tendencias de carga nuclear efectiva.



La excepción vertical procede del hecho de que los elementos del segundo período sean mucho más pequeños que los elementos del tercer período, y es mucho más difícil que estos elementos más pequeños acepten un electrón debido a mayores repulsiones electrón-electrón. Discutiremos esta idea con mayor detalle dentro de poco.

Date cuenta que nuestra capacidad para comprender y predecir tendencias periódicas se basa en ideas básicas bastante simples como configuraciones electrónicas, carga nuclear efectiva, tamaños de los orbitales, e interacciones de tipo coulombiano.

Electronegatividad

Las tendencias para la *electronegatividad*, que es la capacidad de un átomo *en una molécula* para atraer electrones hacia sí mismo, son sencillas. La electronegatividad debería incrementarse a lo largo de un período debido al incremento de la carga nuclear efectiva y disminuir al descender en el grupo debido al incremento del tamaño atómico. Estas tendencias son evidentes en la Figura 9.8. Date cuenta que las tendencias en la propiedad más cualitativa, la electronegatividad, no tiene, en general, las excepciones del tipo que encontramos para las energías de ionización y afinidades electrónicas.

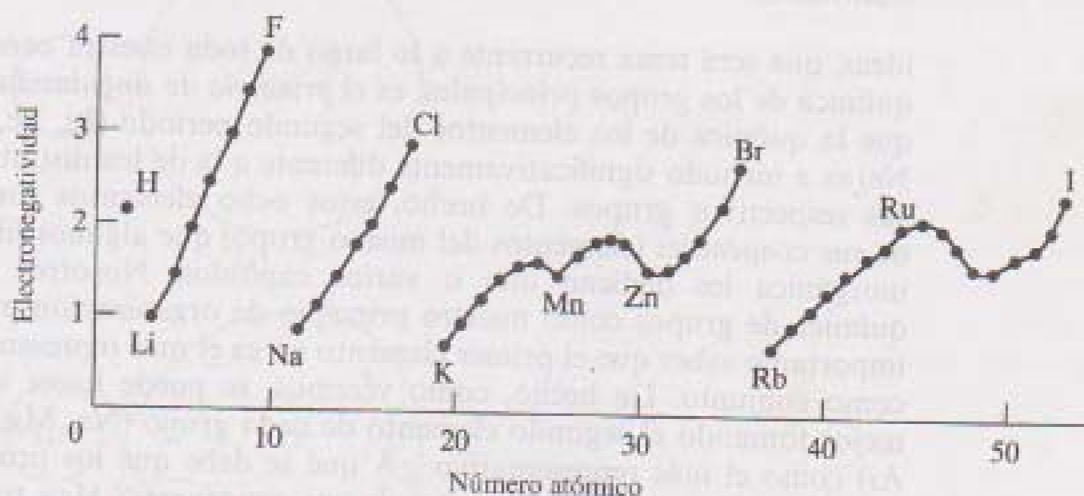


Figura 9.8. Electronegatividades de los elementos. [Ref. 21.]

Para resumir y enfatizar su importancia para nuestra red de ideas, las tendencias generales expuestas se resumen en la Figura 9.9. Esta figura no debe ser memorizada.

9.2. PRINCIPIO DE SINGULARIDAD

Pese a que la ley periódica conocida es el principio fundamental de unificación para explicar la química descriptiva, no debería sorprendernos el encontrar ideas de organización que deberían estar dentro de nuestra red. Una de esas

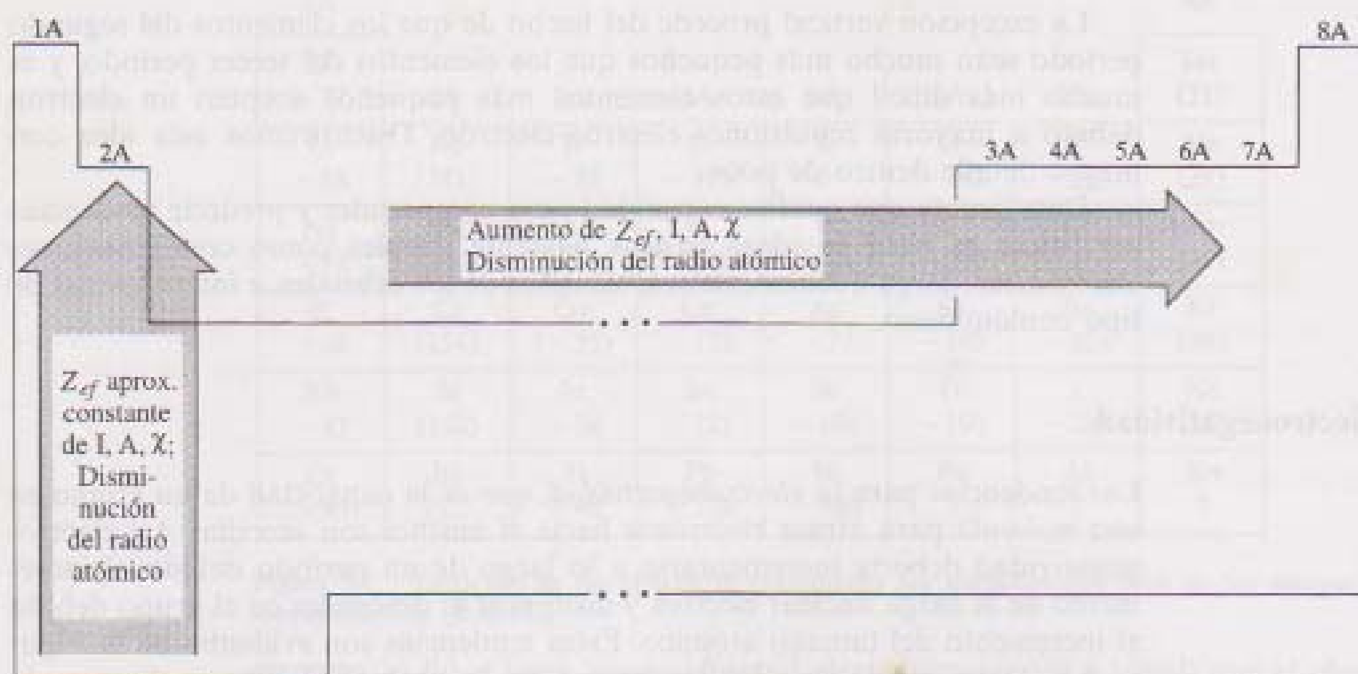


Figura 9.9. Resumen de las tendencias generales verticales y horizontales en la carga nuclear efectiva, los radios atómicos, las energías de ionización, las afinidades electrónicas y las electronegatividades.

ideas, que será tema recurrente a lo largo de toda nuestra consideración de la química de los grupos principales, es el *principio de singularidad*, que establece que la química de los elementos del segundo período (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne) es a menudo significativamente diferente a la de los distintos elementos de sus respectivos grupos. De hecho, estos ocho elementos son tan diferentes de sus *congéneres* (elementos del mismo grupo) que algunos libros de texto de inorgánica les dedican uno o varios capítulos. Nosotros utilizaremos la química de grupos como nuestro principio de organización principal, pero es importante saber que el primer elemento no es el más representativo del grupo como conjunto. De hecho, como veremos, se puede hacer una clasificación mejor tomando el segundo elemento de cada grupo (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar) como el más representativo. ¿A qué se debe que los primeros elementos de los grupos sean tan diferentes de sus congéneres? Hay tres razones esenciales: 1) su excepcional pequeño tamaño; 2) su intensa habilidad para formar enlaces pi, y 3) la indisponibilidad de los orbitales *d* en estos elementos.

El pequeño tamaño de los primeros elementos

Incluso una referencia casual a la Figura 9.5 revela que los primeros elementos son excepcionalmente pequeños en comparación con sus congéneres. Esta tremenda diferencia en los tamaños nos lleva a la correspondiente diferencia en las afinidades electrónicas. De hecho, las afinidades electrónicas de los primeros elementos son inesperadamente bajas. (Fíjate, por ejemplo, que la

afinidad electrónica del flúor no es mayor que la del cloro, como cabría esperar de nuestra discusión previa. Lo mismo ocurre con el oxígeno comparado con el azufre.) Los electrones que se unen a estos átomos pequeños y compactos de la parte superior de cada grupo experimentan más repulsiones electrón-electrón, y por tanto es un poco más difícil añadir un electrón a estos átomos que lo que es el añadirlo a alguno de sus congéneres.

Otro aspecto de la singularidad de los primeros elementos (particularmente Li, Be, B, y C) que está relacionado con su inusual pequeño tamaño es el relativamente alto grado de carácter covalente encontrado en los compuestos de estos elementos. Un estudiante de química principiante esperaría de manera normal, por ejemplo, que los compuestos de los Grupos 1A y 2A, elementos de baja energía de ionización, fuesen principalmente iónicos. De hecho, todos los congéneres del litio y el berilio forman compuestos con un alto grado de carácter iónico, pero estos dos elementos tienden a formar compuestos con un mayor carácter covalente que el esperado. ¿Por qué ocurre esto? Como ejemplo representativo consideremos el cloruro de litio, LiCl, el cual podemos suponer, basándonos en una baja energía de ionización para el litio y una afinidad electrónica altamente exotérmica para el cloro, como Li^+Cl^-. La Figura 9.10*a* muestra los tamaños relativos del catión litio y del anión cloro.

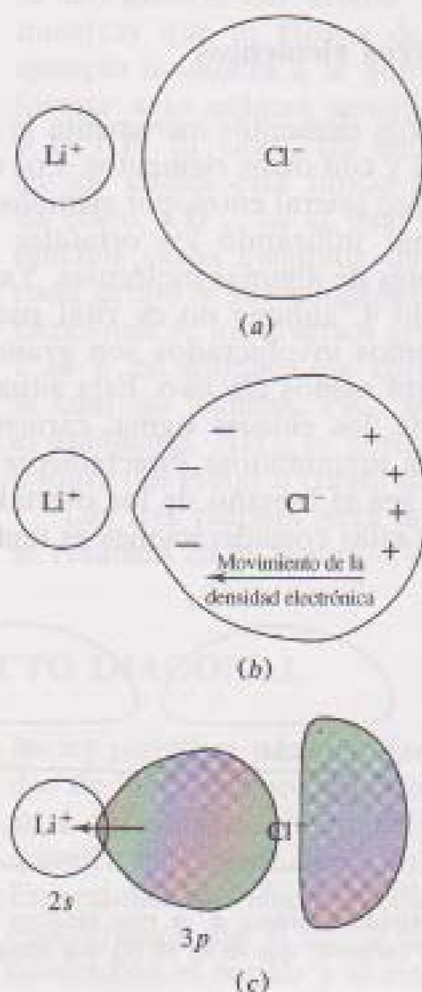


Figura 9.10. Polarización del anión cloro por el catión litio. (*a*) El pequeño Li^+ es capaz de acercarse mucho a la más grande y difusa nube electrónica de Cl^-; (*b*) la nube electrónica de Cl^- es distorsionada, o polarizada, por el Li^+; (*c*) la oportunidad para solaparse entre los orbitales de valencia en el Li^+ (2*s* vacío) y el Cl^- (3*p* lleno) se incrementa.

Date cuenta que el pequeñísimo catión litio puede llegar muy cerca de la nube electrónica llena del anión cloro. Tan cerca, de hecho, que la gran y algo difusa nube electrónica del cloro se puede *distorsionar*, o «polarizar», por el catión litio cargado positivamente, como muestra la Figura 9.10*b*. Esta distorsión hace más efectivo el solapamiento entre los orbitales de los dos iones. El solapamiento de orbitales y la compartición de electrones entre las dos especies (como se muestra en la Figura 9.10*c*) es, como ya sabes de experiencias anteriores, característico de un enlace covalente.

El pequeño tamaño del catión litio no es la historia completa. Cuanto más grande es la carga positiva del catión, mayor es su poder de distorsión, o de polarización, así como un mayor carácter covalente del enlace. Normalmente estos efectos se resumen diciendo que cuanto mayor es la relación carga-radio (Z/r) del catión, a veces referido como la *densidad de carga*, mayor es su poder de polarización. (Ver Capítulo 8, pág. 234, para otro contexto del término densidad de carga.) Detallaremos las consecuencias de este efecto en los capítulos de los grupos individuales, pero nota por ahora que nuestra red nos da los medios para *comprender* por qué el LiCl, por ser de carácter significativamente covalente, es más soluble en solutos menos polares (alcoholes, por ejemplo) que lo que cabría esperar.

Mayor probabilidad de enlaces π en los primeros elementos

El pequeño tamaño de los primeros elementos incrementa la probabilidad de formación de enlaces π entre ellos y con otros elementos. Los enlaces pi, como ya sabes, conllevan un solapamiento lateral entre, por ejemplo, dos orbitales *p*. (Los enlaces pi se pueden formar utilizando los orbitales *d* e incluso los orbitales moleculares antienlazantes de algunas moléculas. Ya discutimos esto hasta cierto punto en el Capítulo 4, aunque no es vital para el argumento presentado aquí.) Si los dos átomos involucrados son grandes, entonces, el solapamiento lateral de tipo π será menos efectivo. Esta situación se muestra en la Figura 9.11. Por otra parte, los enlaces sigma, caracterizados por un solapamiento frontal de orbitales apuntándose directamente el uno al otro, serán más fuertes cuanto mayor sea el tamaño de los orbitales participantes. Una consecuencia importante de estas consideraciones es una mayor inciden-

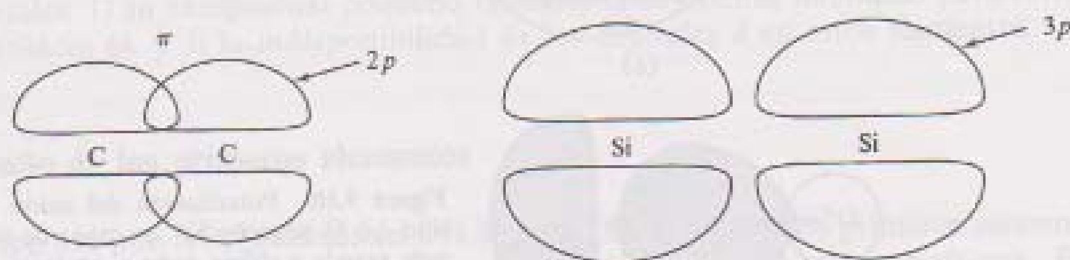


Figura 9.11. El solapamiento orbital lateral, o enlace π, es más efectivo en (*a*), los primeros elementos más pequeños, por ejemplo el carbono, que lo es en (*b*), sus congéneres mayores, por ejemplo, el silicio.

cia de los enlaces dobles y triples, utilizando tanto los enlaces pi como los sigma, en la química de los primeros elementos (C═C, C≡C, O═O, C═O, C≡O, N≡N, etc.) que en la de sus congéneres.

Ausencia de disponibilidad de orbitales *d* en los primeros elementos

La tercera razón para la singularidad de los primeros elementos en cada grupo es la ausencia de disponibilidad de orbitales *d*. Comenzando con elementos como el silicio, el fósforo, el azufre y el cloro y continuando en los períodos posteriores, encontramos que los orbitales *d* son de energía lo suficientemente baja como para ser ocupados sin un excesivo gasto de *energía de promoción*, la energía necesaria para «promocionar» un electrón de un orbital de más baja energía a uno de más alta energía. La disponibilidad de dichos orbitales *d* en los congéneres más pesados de cada grupo hace posible los «octetes expandidos», mientras que en el primer elemento no.

Hay muchas consecuencias que derivan de esta diferencia en la disponibilidad de los orbitales *d*. Por ejemplo, el carbono sólo puede formar compuestos como el CF_4, pero el silicio puede formar el ion hexafluorosilicato, SiF_6^{2-}, como el Na_2SiF_6. En términos de la teoría de enlace de valencia, la hibridación del átomo de carbono en el CF_4 sería sp^3 (Figura 9.12*a*), mientras que el átomo de silicio sería sp^3d^2 (Figura 9.12*b*). Un segundo ejemplo involucra a la química de los halógenos. El flúor puede, en general, formar sólo enlaces sencillos con cualquier otro elemento como en el F_2 o el HF. El cloro, sin embargo, puede formar un número de compuestos en los cuales está unido a otros tres átomos, por ejemplo, el trifluoruro de cloro, ClF_3, en el cual el Cl tiene hibridación sp^3d (Figura 9.12*c*). Hay muchos otros ejemplos de diferencias afines entre el primer elemento de cada grupo y sus congéneres. Búscalos mientras comenzamos nuestras descripciones de los diversos grupos. (Para aquellos que habéis leído los Capítulos 2 al 6 en química de coordinación, deberíais recordar que la razón por la cual las fosfinas, PR_3, son mejores ligandos que las aminas, tales como el amoníaco, NH_3, es porque las primeras pueden interaccionar con átomos e iones del metal a través de sus orbitales vacíos *d*.)

Las tres razones para la singularidad del primer elemento de cada grupo se resumen en la Figura 9.13. Esta figura no debería ser memorizada.

9.3. EL EFECTO DIAGONAL

La ley periódica y la singularidad de los primeros elementos de cada grupo son dos de los principios organizativos de nuestra red. ¿Qué otros hay? El tercero es el *efecto diagonal*, el cual establece que existe una relación diagonal entre la química del primer elemento de un grupo y la del segundo del grupo siguiente. En realidad este efecto es sólo importante para los tres primeros grupos, donde encontramos que el litio y el magnesio son sorprendentemente similares, como ocurre con el berilio y el aluminio así como con el boro y el silicio.

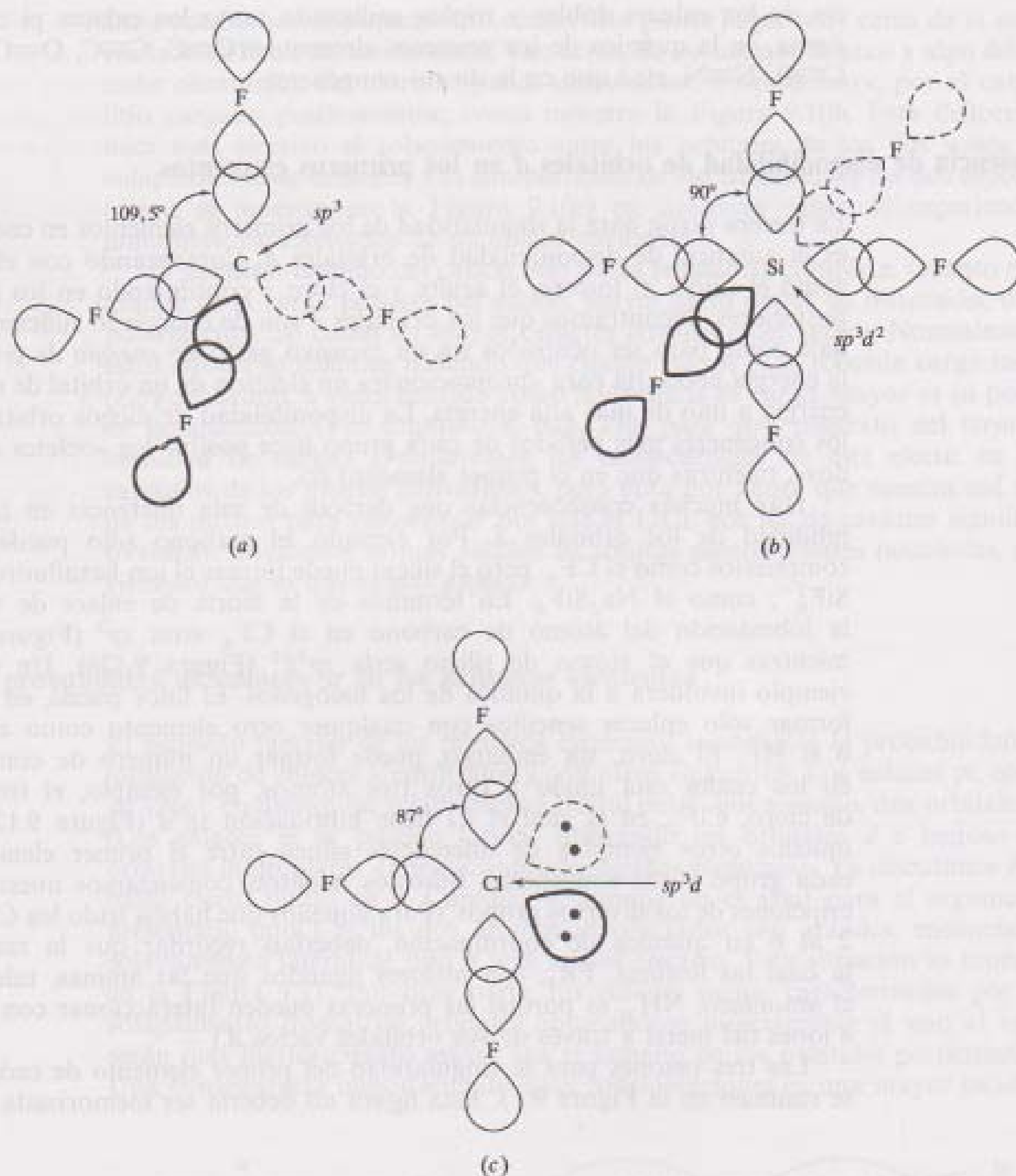


Figura 9.12. La disponibilidad de orbitales *d* en los congéneres más pesados de los primeros elementos hace posible los octetes expandidos. (*a*) El carbono forma híbridos sp^3 en el CF_4. (*b*) El silicio forma híbridos sp^3d^2 en el SiF_6^{2-}. (*c*) El cloro forma híbridos sp^3d en el ClF_3.

Parece ser que hay tres factores principales por los cuales estos pares, tomemos por ejemplo el aluminio y el berilio como representativos, tienen tanta química en común. Un factor es el tamaño iónico; los otros son la densidad de carga (o relación carga-radio Z/r) y la electronegatividad. La Tabla 9.2 muestra las cargas, los radios, densidades de carga y electronegati-

1A 2A 3A 4A 5A 6A 7A 8A

Li Be B C N O F Ne

Tres aspectos del principio de singularidad

(*a*) El pequeño tamaño de los elementos lleva a un alto poder de polarización y a un alto grado de carácter covalente en sus compuestos

(*b*) Mayor probabilidad de enlaces π ($p\pi - p\pi$)

(*c*) Ausencia de disponibilidad de orbitales *d*

Figura 9.13. Resumen de las tres razones del principio de singularidad que establece que la química de los elementos del segundo período (Li, Be, B, C, N, O, F y Ne) es significativamente diferente de aquella de sus congéneres.

vidades de los ocho elementos seleccionados. Date cuenta que el radio iónico del Be^{2+} (0,41 Å) es más similar al del Al^{3+} (0,53 Å) que al del Mg^{2+} (0,71 Å). Esto significa que el berilio y el aluminio deben ser más intercambiables en redes cristalinas que el berilio y el magnesio, de mayor tamaño. (Ver Sección 7.3 para futura información del papel de la relación de radios para determinar la estabilidad relativa de distintas estructuras cristalinas.)

Las diferencias de electronegatividad entre los átomos que participan en un enlace químico son indicativas del carácter covalente relativo de dicho enlace. Dado que tanto el berilio como el aluminio tienen una electronegatividad de 1,5, se deduce que los enlaces Be—X y Al—X (en los que X es normalmente un no metal) deberían ser, según esta base, de similar carácter covalente.

Ya discutimos la densidad de carga en dos contextos anteriores: 1) considerando las implicaciones de la ecuación de Born-Haber para la energía reticular (Capítulo 8, pág. 234, y 2) explicando la primera razón por la cual

los primeros elementos de cada grupo son singulares (pág. 270). Observa en la Tabla 9.2 que las densidades de carga del berilio y del aluminio son 4,9 y 5,7 respectivamente. Los dos iones metálicos polarizarán, por tanto, de forma similar el átomo X en el enlace M—X y darán lugar a un carácter covalente adicional equivalente. Vemos que la relación diagonal Be—Al parece que se produce, en gran parte, por las similitudes en el tamaño iónico, la electronegatividad y la densidad de carga de estos átomos. En el Capítulo 13 detallaremos la similitud en la química de los compuestos de estos dos elementos.

Tabla 9.2. Cuatro propiedades relevantes de los elementos relacionados por el efecto diagonal

	Li	Be	B	C
Carga del ion	+1	+2	+3	+4
Radio iónico, Å	0,73	0,41	0,25	0,29
Densidad de carga	1,4	4,9	12	14
Electronegatividad	1,0	1,5	2,0	2,5
	Na	**Mg**	**Al**	**Si**
Carga del ion	+1	+2	+3	+4
Radio iónico, Å	1,13	0,71	0,53	0,40
Densidad de carga	0,88	2,8	5,7	10
Electronegatividad	0,9	1,2	1,5	1,8

* Radios de Shannon-Prewitt para N.C. = 4 (ver la discusión en la Sección 7.3 para más información).

Se puede argumentar de forma análoga para los otros pares (Li—Mg y B—Si) que muestran una relación diagonal. Deberíamos notar aquí varias advertencias. Primera, no te olvides que las relaciones entre grupos (por ejemplo, entre el berilio y el magnesio) son todavía el factor dominante. Por supuesto que veremos varios ejemplos de esto en los capítulos propios de cada grupo. Segundo, los iones listados en la Tabla 9.2, particularmente los de mayor carga B^{3+}, C^{4+} y Si^{4+}, no existen realmente como tales. Tomemos, por ejemplo, el BCl_3. Si existiese momentáneamente como $B^{3+}3Cl^-$ iónico,

1A	2A	3A	4A
Li	Be	B	
	Mg	Al	Si

Figura 9.14. Los elementos del efecto diagonal. Litio y magnesio, berilio y aluminio y boro y silicio. Cada par diagonalmente situado tiene propiedades similares.

el B^{3+} polarizaría inmediatamente los iones cloruro y se formarían principalmente enlaces covalentes. Sin embargo, incluso con las citadas advertencias, la relación diagonal se mantiene como un buen principio organizativo y debería ocupar su sitio en nuestra red. El efecto diagonal se resume en la Figura 9.14. No memorices esta figura.

9.4. EL EFECTO DEL PAR INERTE

Hay varios nombres para designar este efecto. Junto al *efecto del par inerte*, se ha llamado *efecto del par inerte 6s* y *efecto del par inerte s*. Independientemente de cómo lo llamemos, esta idea establece que los electrones de valencia ns^2 de los elementos metálicos, particularmente aquellos pares $5s^2$ y $6s^2$ que siguen a los metales de la segunda y tercera serie de transición, son menos reactivos de lo que cabría esperar basándonos en las tendencias de la carga nuclear efectiva, tamaños iónicos y energías de ionización. Esto se traduce en que el In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, y en algunos casos el Po, no siempre muestran su máximo estado de oxidación, sino que a veces forman compuestos donde el estado de oxidación es dos unidades inferior que la esperada valencia del grupo. Mientras que este efecto es más descriptivo y menos claramente explicado que las ideas anteriores de nuestra red, estamos aprendiendo a no contentarnos sólo con descripciones. ¿Cómo, entonces, podemos explicar o al menos racionalizar parcialmente este efecto?

Parecen existir dos aspectos principales para su explicación. Uno es la tendencia de las energías de ionización a ir descendiendo en un grupo dado. Se espera un descenso generalizado debido al incremento en el tamaño atómico. La Tabla 9.3 muestra la suma de la segunda y tercera energía de ionización para los elementos del tercer grupo. Fíjate que la disminución del boro al aluminio es evidente, pero el galio y el talio, en particular, tienen valores más altos que los esperados. ¿Por qué ocurre esto? La mejor explicación es que los electrones 4*s*, 5*s* y 6*s* del Ga, el In y el Tl respectivamente, no están tan apantallados del núcleo debido a los subniveles llenos *d* y *f*. Aunque no podemos explicar esta disminución en la eficacia del apantallamiento tan

Tabla 9.3. Energías de ionización y energías de enlace de los elementos del Grupo 3A.

Elemento	Configuración electrónica	Suma de I_{2a} más I_{3a} kJ/mol	$2 \times D_{M-Cl}$*, kJ/mol
B	$[He]2s^2 2p^1$	6.078	912
Al	$[Ne]3s^2 3p^1$	4.562	842
Ga	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^1$	4.942	708
In	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^1$	4.526	656
Tl	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	4.849	

* Las energías del enlace M—Cl se derivan de los datos obtenidos para los tricloruros, MX_3; no hay valor disponible para el Tl-Cl en el $TlCl_3$, pero presumiblemente es menor que el de sus congéneres más ligeros.

bien como quisiésemos, podemos citar otra evidencia que es cierta. Por ejemplo, la Figura 9.15 muestra que hay una disminución generalizada de izquierda a derecha en los radios de los elementos de transición al igual que en los lantánidos. De hecho, la disminución en el tamaño de los lantánidos se conoce como *la contracción lantánida*. Nota también que los elementos del La al Hg, siguiendo la contracción lantánida, son muy similares en tamaño a sus congéneres inmediatamente superiores (del Y al Cd). Por ejemplo, el radio del cadmio (antes de los lantánidos) es 1,54 Å, mientras que el radio del mercurio (después de los lantánidos) es 1,57 Å. Esto es toda una indicación de que los electrones *nd* y *nf* no sólo no se apantallan unos a otros del núcleo (como era esperado) sino que tampoco apantallan muy bien a los sucesivos electrones. Si lo hiciesen, los elementos situados después de los lantánidos serían más grandes de lo que son. ¿Qué significa esto con respecto al efecto del par inerte? Simplemente significa que los electrones 4*s*, 5*s* y 6*s* reciben una mayor carga nuclear efectiva de lo esperado y, consecuentemente, son más difíciles de arrancar.

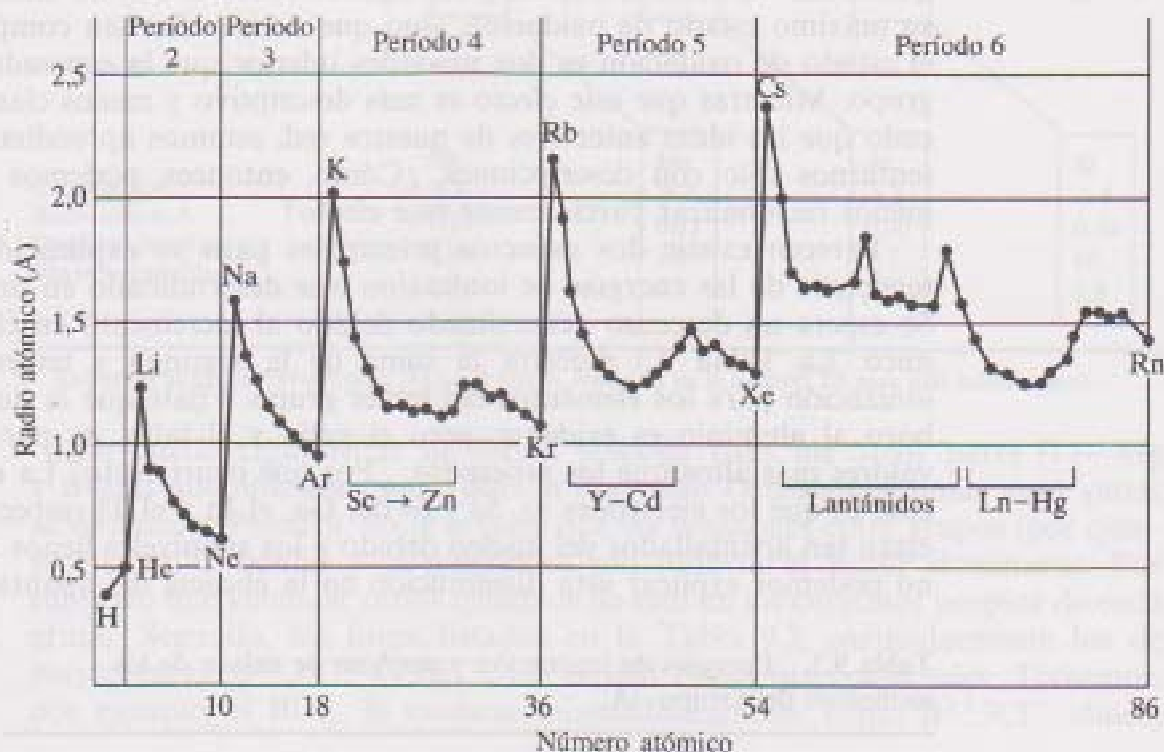


Figura 9.15. Radios atómicos de los elementos respecto a los números atómicos. [Adaptado de la Ref. 16.]

El segundo aspecto en la explicación del efecto del par inerte es la tendencia en las energías de enlace a ir disminuyendo en un grupo, como el Grupo 3A. Las energías de enlace para los cloruros, los cuales tomaremos como representativos, también se muestran en la Tabla 9.3. Esperamos una disminución en las energías de enlace según bajamos en un grupo debido al incremento en el tamaño atómico y, por tanto, en la distancia de enlace. Conse-

cuentemente, los electrones de enlace, en la región de solapamiento de los orbitales de valencia de estos átomos grandes, están más lejos de los núcleos de los átomos y tienen menos posibilidad de mantener los dos núcleos unidos.

La combinación de estos efectos: 1) las energías de ionización más altas que lo esperado para el Ga, el In y el Tl, y 2) las energías de enlace más bajas (como esperábamos) para compuestos que contengan estos elementos, son al menos parcialmente responsables del efecto del par inerte. En otras palabras, para el talio, por ejemplo, se necesita mucha energía para conseguir que los electrones 6*s* formen enlaces, y no se recupera tanta energía con la formación del enlace. Por tanto, los compuestos de talio(I) son más numerosos de lo que cabría esperar de un elemento del Grupo 3A.

El efecto del par inerte se resume en la Figura 9.16. Esta figura no debe ser memorizada.

3A	4A	5A	6A
In	Sn	Sb	
Tl	Pb	Bi	Po

Figura 9.16. Los elementos del efecto del par inerte. Los elementos mostrados forman compuestos donde el estado de oxidación es dos unidades menor que la esperada valencia del grupo.

9.5. METALES, NO METALES Y METALOIDES

La tabla periódica se divide normalmente en metales en la parte inferior izquierda, no metales en la superior derecha, y los semimetales o metaloides en la zona intermedia. Dada la condición hasta este punto de nuestra red de principios organizativos, no es sorprendente que los metales (con sus bajas energías de ionización y bajas afinidades electrónicas positivas o negativas) tiendan a perder electrones para formar iones positivos. Inversamente, los no metales (con sus altas energías de ionización y altas afinidades electrónicas

interrelacionadas. Las cinco primeras ideas fundamentales, principios organizativos de la red, son la ley periódica, el principio de singularidad, el efecto diagonal, el efecto par inerte y la división de la tabla en metales, no metales y metaloides. Estos cinco componentes se resumen en la Figura 9.18.

La ley periódica es el primer y más útil principio de nuestra red. Mendeleev fue el primero en establecer sólidamente la naturaleza de una tabla que mostraba la repetición periódica de propiedades físicas y químicas. Utilizando su tabla periódica, Mendeleev fue capaz de organizar y verificar las similitudes y tendencias de los elementos conocidos y también predecir precisamente los descubrimientos y propiedades de elementos todavía no conocidos en aquella época. Más tarde, mientras se desvelaba la estructura del átomo, se encontró que las configuraciones electrónicas de los átomos en un grupo o período justificaban estas propiedades periódicas.

El concepto de carga nuclear efectiva, Z_{ef}, es un punto clave para la comprensión de la ley periódica. La carga nuclear efectiva, que es la carga nuclear real Z menos una constante de pantalla σ, se puede calcular de dos formas. En la primera, la constante de pantalla se toma como si fuese justo el número de electrones de la capa más interna de un átomo. De esto resulta la carga nuclear efectiva que se identifica con el número de grupo. En el segundo método, la constante de pantalla se calcula utilizando las reglas de Slater. En cualquier caso, se encuentra que la Z_{ef} se incrementa yendo de izquierda a derecha en un período y se mantiene aproximadamente constante dentro de un grupo. Utilizando estas tendencias en la Z_{ef}, rápidamente se racionalizan las variaciones en las propiedades periódicas como los radios atómicos, energía de ionización, afinidad electrónica y electronegatividad. Las excepciones en estas propiedades periódicas se explican utilizando análisis más detallados de las configuraciones electrónicas.

El principio de singularidad es el segundo componente de nuestra red. Se dan tres razones para racionalizar el hecho de que la química de los elementos del segundo período es a menudo significativamente diferente de aquella de sus congéneres más pesados. 1) los elementos más ligeros son notablemente más pequeños que sus congéneres; este efecto de tamaño nos lleva a afinidades electrónicas más pequeñas, mayores densidades de carga, y un mayor grado de carácter covalente en sus compuestos; 2) los primeros elementos en cada grupo, también debido a sus pequeños tamaños, muestran una mayor probabilidad de formar enlaces π y son capaces de formar fuertes enlaces dobles y triples, y 3) los elementos más ligeros carecen de disponibilidad de orbitales d y por tanto no pueden formar compuestos con octetes expandidos.

El efecto diagonal, el tercer componente de nuestra red, habla de una fuerte relación diagonal entre el primer miembro de un grupo y el segundo miembro del grupo siguiente. Este efecto relaciona el litio con el magnesio, el berilio con el aluminio y el boro con el silicio. El tamaño iónico, la densidad de carga y la electronegatividad se citan como los tres principales factores en la racionalización del efecto diagonal.

El cuarto componente de la red, el efecto del par inerte, establece que los electrones de valencia ns^2 de los elementos metálicos que siguen a la segunda —y tercera— serie de los metales de transición son menos reactivos de lo

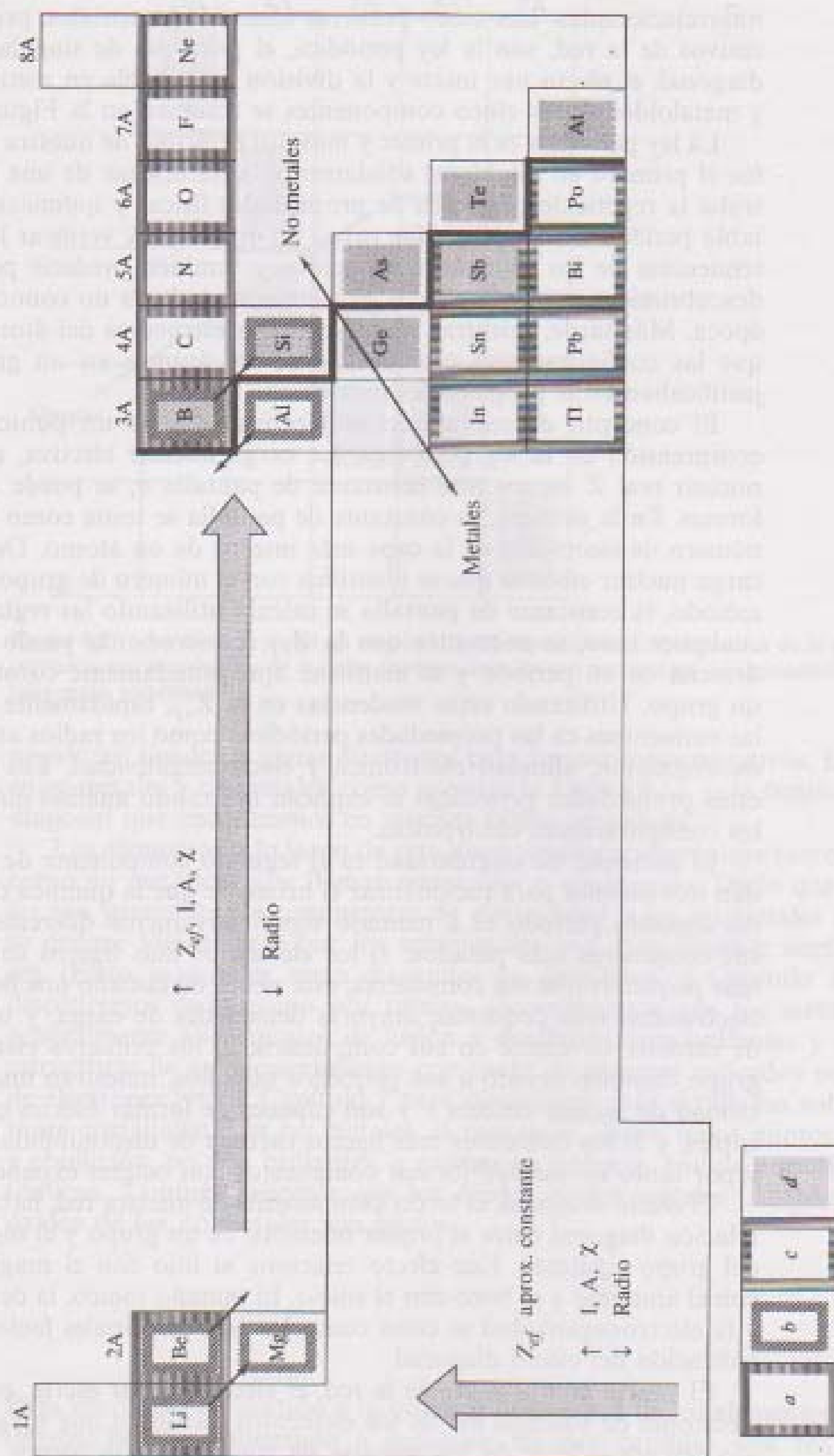


Figura 9.18. Resumen de la red de ideas interrelacionadas. Las tendencias verticales y horizontales en las propiedades periódicas y los elementos involucrados en (*a*) el principio de singularidad, (*b*) el efecto diagonal, (*c*) el efecto del par inerte, y (*d*) la división metal-no metal.

esperado. Estos pares ns^2 relativamente inertes significan que elementos como el In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi y Po forman a menudo compuestos donde el estado de oxidación es dos unidades inferior que la esperada valencia del grupo. Las dos razones principales para este efecto son: 1) las cargas nucleares efectivas mayores de lo normal en estos elementos, y 2) energías de enlace más bajas en sus compuestos. El quinto componente de nuestra red es simplemente la división de la tabla periódica en regiones de metales, no metales y metaloides.

La Figura 9.18 es una representación de los primeros cinco componentes de la red. (Dos más se introducirán en los próximos capítulos.) Es la estructura sobre la cual construiremos nuestro estudio en química descriptiva. Como cualquier superestructura cuando se levanta por primera vez, como el armazón de una casa o incluso de un rascacielos, tiene muchos huecos abiertos. Sin embargo, esta estructura representa una estructura mental a la que podemos ir añadiendo cosas poco a poco en los capítulos venideros. Si continuamos añadiendo el conocimiento adicional a nuestra red, la memorización deberá ser mínima y, al final, tendremos un excelente conocimiento de la química de los elementos.

PROBLEMAS

9.1. Cuando Mendeleev predijo las propiedades de sus elementos «eka» lo hizo por interpolación; esto es, él conocía las propiedades de los elementos superior e inferior, así como las de los elementos anterior y posterior al desconocido. Supón que el eka-silicio (germanio) fuese aún desconocido. Utilizando un manual de química y física y la información encontrada en este libro, predice valores para las siguientes propiedades del elemento no descubierto: peso atómico, densidad, puntos de fusión y ebullición, electronegatividad, energía de ionización, afinidad electrónica y radio atómico. Para cada propiedad compara el valor real con el de tu predicción.

9.2. El galio, el germanio y el escandio fueron nombrados en función del país de sus descubridores. ¿Puedes identificar otros tres elementos que fuesen nombrados de la misma forma? ¿Cuándo fue descubierto cada uno?

9.3. A veces el zinc, el cadmio y el mercurio no se incluyen como elementos metálicos de transición. ¿Según qué criterio se les puede excluir de esa lista?

9.4. ¿Clasificarías los gases nobles como elementos de un grupo principal? Da razones a favor y en contra de dicha clasificación.

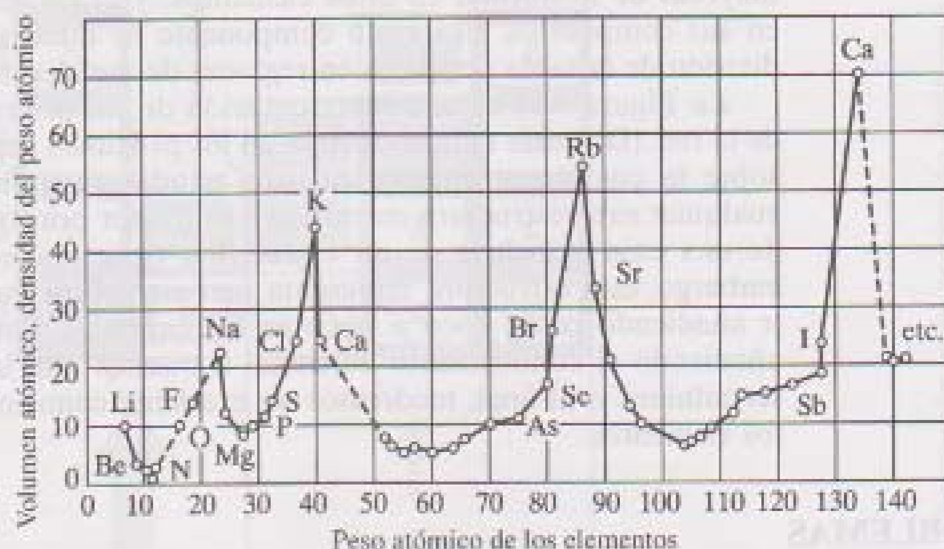
9.5. Los nombres *pnicógeno*, para un elemento del Grupo 5A, y *pníctido*, para un compuesto simple de un elemento del Grupo 5A con un elemento electropositivo, parecen derivar de la palabra griega *pnigos*, para «asfixiante» o «estrangulante». De lo que sabes sobre el nitrógeno, fósforo y/o arsénico y sus compuestos, especula sobre lo apropiado de estos nombres para los elementos del Grupo 5A.

9.6. Busca *calcógeno* en un buen diccionario. Si no eres capaz de encontrarla, mira si puedes dar un significado para la raíz y para el sufijo de la palabra. Especula sobre por qué se designan así los elementos del Grupo 6A.

9.7. Busca *halógeno* en un buen diccionario. Especula por qué se designa así a los elementos del Grupo 7A.

9.8. Enuncia la ley periódica con tus propias palabras.

9.9. La gráfica de los volúmenes atómicos en función del peso atómico se muestra debajo. Discute la relación entre esta gráfica y la ley periódica. (Figura de la Referencia 22, pág. 249.)



9.10. Supón que el valor del volumen atómico del rubidio estuviese perdido en la gráfica del Problema 9.9. ¿Podrías predecir un valor para él? ¿En qué basas tu predicción?

9.11. Escribe las configuraciones electrónicas completas de los siguientes elementos:

(*a*) Fósforo
(*b*) Cobre
(*c*) Arsénico
(*d*) Talio

9.12. Escribe el diagrama orbital (gas noble o pseudonoble entre corchetes más los electrones de valencia) de los elementos listados en el Problema 9.11. (*Pista*: si no estás seguro de la definición de diagrama orbital míralo en un libro de química general.)

9.13. Discute los pros y los contras de utilizar una designación como «configuración de gas pseudonoble». ¿Significa algo gas pseudonoble?

9.14. Asumiendo que σ es igual al número de electrones más internos, calcula la carga nuclear efectiva que recibe un electrón de valencia en los siguientes elementos:

(*a*) Calcio
(*b*) Silicio
(*c*) Galio
(*d*) Argón

9.15. Asumiendo que σ es igual al número de electrones más internos, calcula un valor para la carga nuclear efectiva que recibe (*a*) un electrón que se añade a un orbital 3*s* de un átomo de neón y (*b*) un electrón que se quita de un orbital 2*p* del átomo de neón. Comenta tus resultados en relación a la estabilidad de la configuración electrónica del átomo de neón.

9.16. Utilizando las reglas de Slater calcula un valor para la carga nuclear efectiva que recibe (*a*) un electrón que se añade a un orbital 3*s* de un átomo de neón y (*b*) un electrón que se quita de un orbital 2*p* de un átomo de neón. Comenta tus resultados en relación a la estabilidad de la configuración electrónica del átomo de neón.

9.17. Calcula la Z_{ef} para los electrones de valencia en los átomos del Li al Ne utilizando (*a*) que σ es igual al número de electrones más internos y (*b*) las reglas de Slater. Dibuja ambos bloques de resultados en la misma gráfica y discútelos.

9.18. Escribe un párrafo conciso explicando las tendencias en la carga nuclear efectiva a lo largo del segundo período (Li → Ne). La respuesta debería incluir una definición concisa de carga nuclear efectiva.

9.19. Utilizando las reglas de Slater, calcula y compara la Z_{ef} para los electrones 4*s* y 3*d* del átomo de cobre. Discute los resultados relativos al hecho conocido que los electrones 4*s* son los primeros que se eliminan.

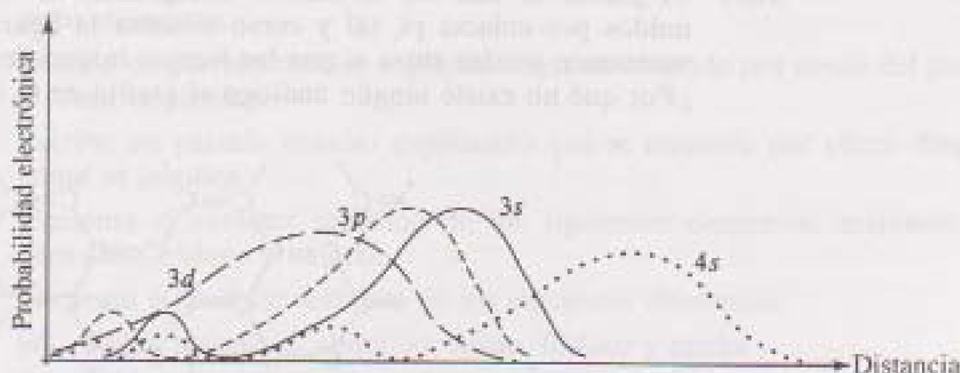
9.20. Utilizando las reglas de Slater calcula la Z_{ef} para los electrones 4*s* y luego los 3*p* del calcio. Discute los resultados relativos a la primera, segunda y tercera energías de ionización.

9.21. Calcula la Z_{ef} para los electrones de valencia *ns* del litio, sodio y potasio suponiendo que σ es igual al número de electrones más internos. ¿Son tus resultados consistentes con las tendencias en las energías de ionización para estos elementos? Discute brevemente tu respuesta.

9.22. Utilizando las reglas de Slater calcula la Z_{ef} para el Al, Al^{+}, Al^{2+} y Al^{3+}. Discute tus resultados relativos a las energías de ionización esperadas para estas especies.

***9.23.** Recuerda por qué la energía de un orbital *ns* es menor que la de uno *np*. Utiliza esta información para discutir por qué estos orbitales siempre se consideran como grupo (*ns, np*) en las reglas de Slater.

***9.24.** Debajo se muestra una gráfica de la probabilidad de encontrar electrones 3*s*, 3*p*, 3*d*, y 4*s* en función de la distancia radial desde el núcleo. Discute estas probabilidades en relación a las reglas 2*c* y 2*d* de las reglas de Slater.



9.25. Escribe un párrafo conciso explicando la tendencia general en los radios atómicos de:

(*a*) Los elementos del tercer período
(*b*) Los metales alcalinos

9.26. Escribe un párrafo conciso explicando las tendencias generales vertical y horizontal en las energías de ionización. La respuesta debería incluir una definición de energía de ionización.

9.27. Escribe las configuraciones electrónicas del magnesio y el aluminio. Explica brevemente por qué la energía de ionización del aluminio es menor que la del magnesio cuando la tendencia general dice lo contrario.

9.28. Escribe las configuraciones electrónicas del fósforo y el azufre. Explica brevemente por qué la energía de ionización del fósforo es mayor que la del azufre.

9.29. Escribe un párrafo conciso explicando las tendencias generales en la afinidad electrónica. La respuesta debería incluir una definición de esta propiedad.

9.30. Sin la referencia de la Figura 9.7, predice cuál de los siguientes tres elementos, aluminio, silicio o fósforo, tendría la afinidad electrónica más negativa. Verifica tus resultados por referencias a la figura. Explica brevemente los valores relativos de estas afinidades electrónicas.

9.31. Escribe las configuraciones electrónicas del sodio y el magnesio. Explica brevemente por qué las afinidades electrónicas de estos dos elementos no están en concordancia con las tendencias generales esperadas.

9.32. Escribe las configuraciones electrónicas del carbono y el nitrógeno. Explica brevemente por qué las afinidades electrónicas de estos dos elementos no están en concordancia con las tendencias generales esperadas.

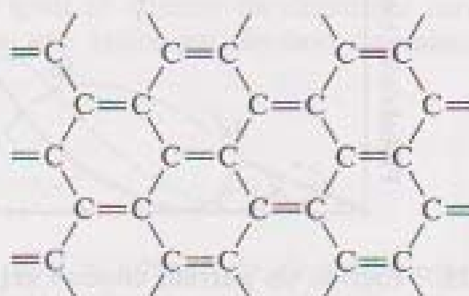
9.33. Esboza una tabla periódica, indicando la tendencia de las electronegatividades desde la más baja a la más alta. Relaciona brevemente estas tendencias con la carga nuclear efectiva y el tamaño atómico. La respuesta debería incluir una definición concisa de electronegatividad.

9.34. Explica brevemente por qué el poder de polarización de un catión está directamente relacionado con su relación carga-radio, o densidad de carga.

9.35. ¿Cuáles son las unidades de las densidades de carga dadas en la Tabla 9.2?

9.36. ¿Cuál crees que será más covalente, el $BeCl_2$ o el $MgCl_2$? Discute las razones de tu respuesta. ¿Crees que el $AlCl_3$ será más parecido al $BeCl_2$ o al $MgCl_2$? Discute brevemente tu respuesta.

9.37. El grafito es una red de anillos hexagonales de carbono que se mantienen unidos por enlaces pi, tal y como muestra la figura inferior. Las láminas se mantienen unidas entre sí por las fuerzas intermoleculares de van der Waals. ¿Por qué no existe ningún análogo al grafito en el silicio?



9.38. El oxígeno elemental se caracteriza por moléculas diatómicas formadas por enlaces oxígeno-oxígeno sigma y pi, mientras que el azufre elemental se carac-

teriza por anillos y cadenas formados por enlaces sencillos azufre-azufre. Explica brevemente las diferencias en las formas elementales de estos elementos.

9.39. La forma más estable del nitrógeno elemental es la molécula de N_2 caracterizada por un fuerte enlace triple. Por otro lado, la forma más estable del fósforo elemental es la molécula de P_4 caracterizada por un tetraedro de átomos de fósforo (mostrada abajo) que se mantienen unidos por fuertes enlaces sencillos. Comenta brevemente estas diferencias.



9.40. El nitrógeno forma el tricloruro de nitrógeno, pero el fósforo, arsénico y antimonio forman tanto tricloruros, XCl_3, como pentacloruros, XCl_5. Comenta esta situación. ¿Cuál es la hibridación del átomo central en los compuestos anteriores?

9.41. A diferencia del fósforo, arsénico y antimonio, el bismuto no forma el pentacloruro. Comentalo brevemente.

9.42. El oxígeno forma el compuesto OF_2, pero el azufre, selenio y teluro forman los hexafluoruros, XF_6. Comenta esta situación. ¿Cuál es la hibridación del átomo central en los compuestos anteriores?

9.43. Los haluros más estables del boro y el aluminio son los trihaluros, mientras que para el talio los monohaluros (TlX) son los más estables. Similarmente, los óxidos más estables del boro y el aluminio responden a la fórmula M_2O_3, mientras que para el talio el óxido más estable es el Tl_2O. Coméntalo.

9.44. Los cloruros de estaño(II) y (IV), $SnCl_2$ y $SnCl_4$ son conocidos, así como el anión complejo $SnCl_6^{2-}$. Los cloruros de carbono, sin embargo, están esencialmente limitados al tetracloruro de carbono, CCl_4. Discute brevemente estos resultados.

9.45. Utilizando las reglas de Slater calcula la carga nuclear efectiva sobre el electrón de valencia np^1 del aluminio. Haz un cálculo similar para el galio, indio y talio. Comenta los resultados en relación a las primeras energías de ionización de estos elementos.

9.46. Escribe un párrafo conciso explicando qué se entiende por efecto del par inerte y cómo se justifica.

9.47. Escribe un párrafo conciso explicando qué se entiende por efecto diagonal y cómo se justifica.

9.48. Comenta el carácter metálico de los siguientes elementos: mercurio, indio, germanio, fósforo y oxígeno.

9.49. Comenta el carácter metálico de los siguientes elementos:

(*a*) Sodio, magnesio, aluminio, silicio, fósforo y azufre
(*b*) Zinc, galio, germanio, arsénico, selenio y bromo

CAPITULO 10

HIDROGENO E HIDRUROS

10.1. ORIGEN DE LOS ELEMENTOS (¡Y EL NUESTRO!)

¿De dónde venimos? ¿Cuál es el origen del Sol y la Luna, de la Tierra y los otros planetas, de las estrellas y galaxias? ¿Desde cuándo existe el Sol? ¿Cuánto tiempo durará? Y el universo, ¿ha existido siempre o tuvo un principio? ¿Hay un final? Estos son todos los interrogantes que la humanidad se ha preguntado desde el momento en que pudimos rascarnos la cabeza pensando en ello. Además, nosotros como químicos (algunos dirían, con un brillo especial en los ojos, una especial y extraordinaria casta de la humanidad) tenemos preguntas más específicas. ¿Cuál fue el origen de los elementos que vemos expuestos en la tabla periódica? ¿Están dispuestos en algún orden? ¿Cuál fue el primero? ¿Podemos justificar las abundancias conocidas en el universo y en la Tierra? ¿Por qué hay sólo alrededor de cien de estas sustancias elementales? Algunas de estas preguntas han sido cuestionadas desde hace varios cientos de miles de años (se cree que el *Homo sapiens* se desarrolló hace cien mil años) y la humanidad ha construido algunas historias imaginarias para intentar contestarlas. Sólo en el último siglo hemos empezado a reunir alguna evidencia empírica que indicara que las historias (que ahora llamamos teorías) de las últimas generaciones están en el camino correcto.

La historia o teoría actualmente aceptada sobre el origen del universo se conoce por un extraño nombre, sonoro y algo trivial, «teoría del big bang» (teoría de la gran explosión), término popularizado por el físico George Gamow en la década de los cuarenta. Según esta teoría, el universo estuvo una vez contenido en la singularidad o el *ylem*, palabra ideada por Aristóteles para

designar a la sustancia a partir de la cual se creó el universo. En el ylem existían diversas partículas. Algunas, como protones, neutrones y pares electrón-positrón, como químicos que somos, las reconocemos. Otras, como hadrones y bariones, pertenecen al dominio de la física de partículas subnucleares. Además de éstas y otras partículas, el ylem contenía toda la energía necesaria par formar el universo; todo esto, en un volumen no mayor que la cabeza de un alfiler. Las teorías más difundidas indican que probablemente, en un momento dado, hace unos quince o veinte millones de años, el ylem explotó en una inimaginable radiación de luz y calor. Conforme el universo se expandía desde sus orígenes violentos, la energía se iba convirtiendo, o podríamos decir «condensando», en materia en forma de aproximadamente dos partes de hidrógeno a una de helio. Estas turbulentas nubes de átomos ligeros fueron atraídas por las fuerzas gravitatorias para empezar a formar las galaxias y las estrellas que las constituyen. Por tanto, se piensa que el hidrógeno y el helio han sido los primeros elementos y el hidrógeno, el más abundante.

El interior de estas primeras nubes de hidrógeno y helio se calentó gradualmente debido a fuerzas de fricción. Cuando se alcanzaron los diez millones de grados, la fuerza de las colisiones entre estas partículas fue suficiente para que estos núcleos, en lugar de separarse uno de otro, como normalmente imaginamos en la teoría cinética de los gases, empezaran a unirse para formar un gran núcleo, proceso conocido como *fusión nuclear*. Para representar esta fusión y otros procesos nucleares, recordemos que el formato estándar para representar el núcleo de un elemento es ${}^{A}_{Z}X$, siendo X el símbolo del elemento, Z el *número atómico* (número de protones) y *A* el *número másico* (número total de protones y neutrones, conocido como número de *nucleones*).

Utilizando la notación anterior , podemos representar la reacción de fusión más simple, la que requiere menor energía cinética (y por tanto, la temperatura más baja) como se indica en la Ecuación (10.1):



$$ {}^{1}_{1}H + {}^{1}_{1}H \longrightarrow {}^{2}_{1}H + {}^{0}_{+1}e + \text{energía} \qquad (10.1)$$

Observa que el primer producto es también un núcleo de hidrógeno pero que contiene un neutrón y un protón, y por tanto, tiene un número másico de 2. Recuerda que las especies que tienen el mismo número atómico pero diferente número másico son isótopos. El segundo producto es un positrón, a veces denominado *partícula beta positiva*. Un positrón tiene la misma masa que un electrón pero carga opuesta. Fíjate que el símbolo para una partícula diferente de un elemento se da en letras minúsculas. Otras partículas subnucleares y sus símbolos se recogen en la Tabla 10.1. En tales casos, el subíndice representa la carga de la partícula, −1 en el caso de un electrón, +1 para un positrón, cero para un neutrón, etc.

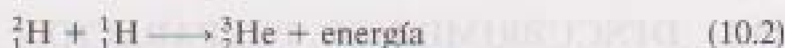
La Ecuación (10.1) es una ecuación nuclear ajustada, esto es, la suma de los números atómicos y másicos a cada lado es la misma. Entonces, ¿de dónde proviene la energía? Un cálculo sencillo muestra que la suma de las masas de los reactivos es ligeramente mayor que la de los productos, siendo conocida la diferencia como *defecto másico*. Convirtiendo el defecto másico en energía, utilizando la conocida relación de Einstein $E = mc^2$, se demuestra que ¡la

Tabla 10.1. Símbolos y masas para las partículas nucleares y subnucleares más comunes

Partícula	Símbolo	Masa u.m.a.
	Nuclear	
Protón (núcleo de hidrógeno)	${}^{1}_{1}H$	1,00728
Partícula alfa (núcleo de helio)	${}^{4}_{2}He$	4,0015
	Subnuclear	
Electrón (partícula beta)	${}^{0}_{-1}e$	$5{,}488 \times 10^{-4}$
Positrón (electrón positivo)	${}^{0}_{+1}e$	$5{,}488 \times 10^{-4}$
Neutrón	${}^{1}_{0}n$	1,008665

reacción de fusión de la Ecuación (10.1) produciría $9{,}9 \times 10^{7}$ kJ/mol! Por tanto, las reacciones de fusión nuclear producen del orden de $10^{4} - 10^{5}$ veces más energía que las reacciones químicas.

Las Ecuaciones (10.2) y (10.3) muestran dos reacciones adicionales de fusión que se cree que ocurren en cualquier estrella como por ejemplo, nuestro Sol:



$$ {}^{2}_{1}H + {}^{1}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He + \text{energía} \qquad (10.2) $$



$$ {}^{3}_{2}He + {}^{3}_{2}He \longrightarrow {}^{4}_{2}He + + 2\,{}^{1}_{1}H + \text{energía} \qquad (10.3) $$

Estas tres reacciones ocurren de forma secuencial, y el resultado neto [2(10.1) + 2(10.2) + (10.3)] se conoce como el *ciclo protón-protón* mostrado en la Ecuación (10.4):



$$ 4\,{}^{1}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + 2\,{}^{0}_{+1}e + \text{energía} \qquad (10.4) $$

El resultado de estas reacciones nucleares es la «combustión» del hidrógeno (a una velocidad estimada de cuatro millones de toneladas de hidrógeno/s) para producir helio. La energía se desprende en forma de calor y luz, que nosotros observamos como luz solar. El Sol, que se calcula que se formó hace casi cinco billones de años, debe continuar quemando hidrógeno durante otros cinco billones de años y entonces, y después de una breve pero espectacular etapa gigante roja durante la cual los planetas internos serían consumidos, se desvanecería en cenizas nucleares.

¿Pero qué ocurre con el resto de los elementos? Una descripción moderadamente completa del proceso de *nucleosíntesis*, proceso por el cual todos los elementos son sintetizados a partir de hidrógeno y helio, está fuera del alcance de este libro, y lo que sigue, es sólo el más simple de los esquemas. En una estrella pesada, una que contiene al menos de ocho a diez veces la masa del Sol, el helio también puede quemarse para producir berilio, carbono, oxígeno,

neón y magnesio (todos los múltiplos de helio 4), y éstos y otros elementos acumularse en el interior de las estrellas. Otras reacciones nucleares pueden producir todos los elementos situados por debajo del hierro, éste inclusive. Las reacciones de fusión que producen hierro son endotérmicas (no exotérmicas como las anteriores) y no ocurren espontáneamente. Con la producción de hierro la fusión se detiene, y ahora la estrella, cuya estructura se parece a la de una cebolla con el hierro en su interior y el hidrógeno en sus capas más externas, se contrae debido a la fuerza de la gravedad. Esta contracción da como resultado una densidad tremendamente alta (actualmente se postula que los núcleos se tocan mutuamente) y temperaturas y presiones tan altas, que la estrella estalla en una explosión supernova masiva. Las supernovas son escasas, pero desde luego, acontecimientos espectaculares. La más brillante en casi cuatrocientos años fue observada en las latitudes meridionales en febrero de 1987. Se cree que es en estas supernovas donde los elementos más pesados que el hierro se sintetizaron. Los restos de estas estrellas explosivas se aglutinaron con el hidrógeno y helio interestelar para producir una segunda y tercera generación de estrellas como el Sol. La observación espectroscópica de elementos como el calcio y hierro en el Sol, son una prueba de que éste es, al menos, una estrella de segunda generación.

10.2. DESCUBRIMIENTO, PREPARACION Y APLICACIONES DEL HIDROGENO

Dedícate un rato a pensar acerca de la escala de tiempo perfilada en la sección anterior. El hidrógeno fue el primer elemento en formarse después del big bang, hace unos quince o veinte millones de años. Es el principal componente de nuestro Sol, sintetizado hace casi cinco billones de años, y un componente esencial para la vida, la penúltima expresión (hasta aquí) de lo que es la especie *Homo sapiens* que se desarrolló hace quizás cien mil años. A pesar de ello, ¡estas criaturas han sido conscientes de la existencia del hidrógeno hace sólo unos trescientos años! En 1671, Robert Boyle preparó un gas, posteriormente identificado como hidrógeno, disolviendo hierro en ácido clorhídrico o sulfúrico diluido. Un método semejante se utiliza todavía para la producción del gas en el laboratorio. Un esquema del aparato empleado normalmente se muestra en la Figura 10.1.

Nicolas Lémery, a principios del siglo XVIII, también preparó hidrógeno como se describió antes y observó que el «vapor prendía inmediatamente y al mismo tiempo producía una violenta y estridente deflagración». Aunque actualmente lo conocemos mejor, a nadie a quien le haya explotado un balón lleno de hidrógeno le sorprende que Lémery pensara que había descubierto ¡el origen del trueno y del relámpago!

En 1766, Henry Cavendish, en un excepcional informe presentado en la Real Sociedad de Londres, describió sus minuciosas investigaciones sobre las propiedades del hidrógeno gas. Cavendish, penosamente tímido hasta el punto

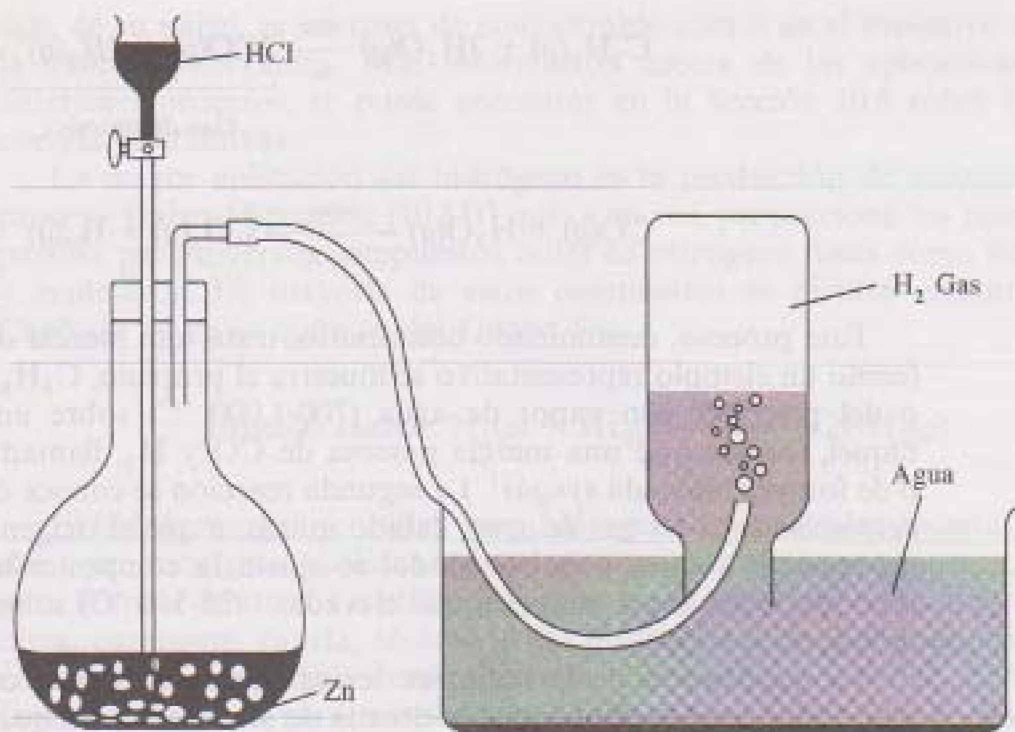


Figura 10.1. Aparato para la obtención de hidrógeno gas en el laboratorio.

de que rara vez habló a un grupo de gente, construyó una entrada separada a su casa para no encontrarse a nadie (particularmente a una mujer) cuando él entrara o saliera. Aunque llevó a cabo una productiva investigación durante más de sesenta años, Cavendish sólo publicó unos veinte artículos. Sin embargo, hizo publicar su trabajo sobre el hidrógeno y por lo general se le concede el mérito de su descubrimiento. Mostró que el hidrógeno es más ligero que el aire y que cuando se hacen reaccionar el hidrógeno y el oxígeno se produce agua. Tanto el hidrógeno (productor de agua) como el oxígeno (productor de ácido) fueron denominados así por Antoine Lavoisier entre finales de 1770 y principios de 1780.

La reacción de un metal, como el hierro o el zinc, con un ácido fuerte, como por ejemplo el clorhídrico o sulfúrico [indicada en la Ecuación (10.5)] es todavía la forma más común para producir hidrógeno en el laboratorio. La electrólisis del agua, recogida en la Ecuación (10.6), es también un método frecuente para la obtención del hidrógeno. El ácido sulfúrico es necesario para transportar una corriente a través del agua, poco conductora:

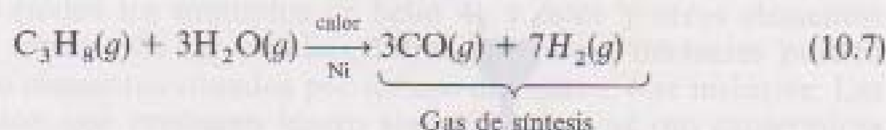


$$Zn(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) + H_2(g) \qquad (10.5)$$



$$2H_2O(l) \xrightarrow[\text{electrólisis}]{H_2SO_4} 2H_2(g) + O_2(g) \qquad (10.6)$$

La preparación industrial más común del hidrógeno es el *proceso catalítico de reformado del vapor de hidrocarburos* [Ecuaciones (10.7) y (10.8)]:



$$C_3H_8(g) + 3H_2O(g) \xrightarrow[\text{Ni}]{\text{calor}} \underbrace{3CO(g) + 7H_2(g)}_{\text{Gas de síntesis}} \quad (10.7)$$



$$CO(g) + H_2O(g) \xrightarrow[Fe_2O_3]{\text{calor}} CO_2(g) + H_2(g) \quad (10.8)$$

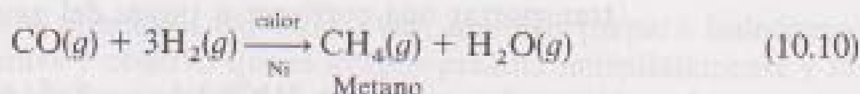
Este proceso, denominado con acierto, trata una mezcla de hidrocarburos (como un ejemplo representativo se muestra el propano, C_3H_8) del gas natural o del petróleo, con vapor de agua (700-1.000 °C) sobre un catalizador de níquel, formándose una mezcla gaseosa de CO y H_2, llamada *gas de síntesis* o de forma abreviada *syngas*[1]. La segunda reacción se conoce como *reacción de desplazamiento del gas de agua*, debido quizás, a que el oxígeno se desplaza de un reactivo a otro, y de ese modo, se ajusta la composición del syngas. La reacción se realiza a temperaturas elevadas (325-350 °C) sobre un catalizador de hierro.

La gasificación de la hulla fue seriamente considerada como una fuente alternativa de energía durante la década de los setenta, aunque con la aparente disminución (y sin duda, coyuntural) de la crisis energética, es una tecnología a la expectativa. El primer paso es la reacción de la hulla, mezcla compleja de carbono, principalmente grafito (junto con algunas impurezas como compuestos de azufre y nitrógeno, aunque aquí se ha representado sólo como carbono) con vapor de agua caliente. Esta reacción del *carbono-vapor de agua* se representa en la Ecuación (10.9):



$$C(\text{hulla}) + H_2O(g) \xrightarrow[\text{Fe o Ru}]{\text{calor}} CO(g) + H_2(g) \quad (10.9)$$

Durante un tiempo, antes de que se conociera la peligrosidad del monóxido de carbono, el syngas resultante (a veces denominado *gas de agua*) fue utilizado directamente como combustible. Según lo dicho anteriormente, la reacción de desplazamiento del gas de agua (10.8), se emplea para convertir el syngas en dióxido de carbono e hidrógeno. Llegados a este punto, si el producto deseado es el hidrógeno, éste se puede utilizar para una gran variedad de aplicaciones. Si lo que interesa son los hidrocarburos, podría realizarse una *metanación* a un producto como el gas natural [Ecuación (10.10)]:



$$CO(g) + 3H_2(g) \xrightarrow[\text{Ni}]{\text{calor}} \underset{\text{Metano}}{CH_4(g)} + H_2O(g) \quad (10.10)$$

Otros catalizadores proporcionan hidrocarburos diferentes. Fíjate que las reacciones anteriores requieren la utilización de catalizadores metálicos. La investigación y desarrollo de catalizadores más eficaces y una mejor compren-

---

[1] Del inglés *synthesis gas*.

sión de su papel, es un tema de considerable interés en el evolutivo campo de la química inorgánica. Más información acerca de las aplicaciones de los anteriores procesos, se puede encontrar en la Sección 10.6 sobre fuentes de energía alternativas.

La mayor aplicación del hidrógeno es la producción de amoníaco por el proceso Haber [Ecuación (10.11)] que, a su vez, proporciona los productos de partida para diversos compuestos útiles de nitrógeno, tales como fertilizantes y explosivos. La mayoría de estos compuestos se pueden encontrar en el Capítulo 16 en la química del Grupo 5A.



$$\text{Proceso Haber: } N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow[\text{hierro}]{\text{Altas } T \text{ y } P} 2NH_3(g) \qquad (10.11)$$

El hidrógeno gas se utiliza para hidrogenar parcialmente aceites insaturados y producir grasas sólidas utilizadas como mantecas y margarinas, así como para fabricar jabones. La utilización de varios aceites bajos en colesterol (maíz, oliva, cacahuete, canela, sésamo, soja) produce mantecas y margarinas bajas en colesterol, útiles en la disminución de enfermedades cardiacas. El hidrógeno también se utiliza para transformar varios óxidos (como los de plata, cobre, plomo, bismuto, mercurio, molibdeno, wolframio) en metales, como se representa en la Ecuación (10.12) para un óxido M^{II}:



$$MO(s) + H_2(g) \longrightarrow M(s) + H_2O(l) \qquad (10.12)$$

Como ya hemos comentado, una de las reacciones más espectaculares del hidrógeno es con el oxígeno. (Naturalmente, impresionó a Lémery y continúa impresionando a cada nueva generación de químicos.) Para casi todos es familiar el dramático incendio, en 1937, del dirigible *Hindenburg*, lleno de hidrógeno. Desde entonces, dirigibles o aviones más ligeros que el aire, como el globo Goodyear, se llenan con helio en lugar de hidrógeno. El hidrógeno y oxígeno líquidos, se utilizan frecuentemente como combustibles de cohetes, por ejemplo, en las lanzaderas Saturno-Apolo, del programa de lanzaderas espaciales. Los motores principales contienen varios cientos de miles de litros de hidrógeno y oxígeno líquidos que se guardan separadamente en una «unidad de cohete bipropulsado» y sólo se mezclan al despegar. El soporte tecnológico para el manejo de estos gases es muy sofisticado. Sólo mediante una buena ingeniería y quizás un poco de suerte, hemos evitado más accidentes como la explosión de la lanzadera espacial *Challenger* a principios de 1986.

El calor generado en accidentes ocurridos en centrales nucleares como las de la Isla de las Tres Millas (1979) y Chernobil (1987), es suficiente para disociar el agua en hidrógeno y oxígeno gaseosos. Se cree que una explosión hidrógeno-oxígeno iniciada por una pequeña explosión química, fue la responsable de la masiva devastación de la central de Chernobil. En la Isla de las Tres Millas, se evitó una explosión hidrógeno-oxígeno mediante una lenta purga de la burbuja de hidrógeno gas que se formó en la parte superior de la estructura de contención y almacenándolo hasta que se pudo eliminar adecuadamente.

10.3. ISOTOPOS DEL HIDROGENO

En la Tabla 10.2 se recogen los tres isótopos que forma el hidrógeno. El deuterio fue descubierto en 1931 por Harold Urey y sus colaboradores. Dejaron evaporar cuatro litros de hidrógeno líquido hasta alcanzar 1 mL de un líquido que presentaba varias líneas débiles de absorción (en la serie visible de Balmer) además de las del hidrógeno ordinario. Cálculos mecano-cuánticos confirmaron que duplicando la masa del hidrógeno se justificaban las nuevas líneas espectrales. El tritio no podía ser detectado del modo anterior y fue preparado por primera vez por Marcus Oliphant en 1934, mediante una transmutación nuclear (ver la Sección 10.4 sobre procesos nucleares). Observa que mientras que la mayoría de los elementos tienen una gran variedad de isótopos, solamente los del hidrógeno presentan nombres y símbolos especiales. (Los nombres *protio, deuterio y tritio* proceden del griego *protus, deuteros* y *tritos*, que significan «primero», «segundo» y «tercero», respectivamente.) Los nombres especiales se asignaron al hidrógeno 2 y 3 porque las diferencias significativas en sus masas respecto del hidrógeno ordinario (relación 2:1 y 3:1) provoca, asimismo, notables diferencias en las propiedades físicas y químicas, tales como densidad, punto de fusión, punto de ebullición y calores de fusión y vaporización (ver los Problemas 10.20 y 10.22).

Tabla 10.2. Isótopos del hidrógeno

Nombre	Núm. de neutrones	Símbolo	Masa u.m.a.	Abundancia (%)	Vida media, años
Hidrógeno (H) (o protio)	0	^1_1H	1,007825	99,985	
Deuterio (D)	1	^2_1H	2,0140	0,015	
Tritio (T)	2	^3_1H	3,01605	10^{-17}	12,3

Estas diferencias en las propiedades atómicas se reflejan también en los compuestos del hidrógeno. Por ejemplo, el «agua pesada» u óxido de deuterio, D_2O, se puede separar del agua ordinaria por electrólisis. Una explicación de esto, es que los iones hidrógeno ordinarios (H^+) se mueven hacia el electrodo negativo más rápidamente que los iones deuterio (D^+), dos veces más pesados. Como consecuencia, el hidrógeno gas ordinario, H_2, es el principal producto de la reacción y la concentración de óxido de deuterio en el agua que queda, aumenta a medida que la electrólisis se realiza. El agua restante se vuelve cada vez más pesada (por unidad de volumen), por ello, no es sorprendente que a menudo se le llame agua pesada. Durante la Segunda Guerra Mundial, cuando de repente el D_2O se hizo importante en los primitivos reactores de fisión nuclear (como moderador, ver la Sección 10.4), el dominio alemán sobre las centrales noruegas de D_2O (construidas para aprovechar la barata y abundante energía hidroeléctrica) se hizo estratégicamente importante. (Cualquiera

que haya visto la película *Los héroes de Telemark*, protagonizada por Kirk Douglas y Richard Harris, conoce de sobra el objetivo por el cual los Aliados intentaron destruir estas centrales noruegas de producción de agua pesada.)

El óxido de deuterio se encuentra en mayores concentraciones en el Mar Muerto y otras masas de agua que no tienen otras salidas que la evaporación. El agua ligera, de peso molecular inferior, tiene una mayor velocidad media, a una temperatura dada, y escapa de la superficie del mar más rápidamente que el agua pesada. (Recuerda a partir de la teoría cinética molecular que dos sustancias a la misma temperatura tienen la misma energía cinética media, $\frac{1}{2}mv^2$, y por tanto, las moléculas de la sustancia más ligera, en este caso H_2O, tienen una mayor velocidad media o promedio que las moléculas de la sustancia más pesada, en este caso el D_2O.) Dicho de otra forma, el H_2O tiene una mayor presión de vapor que el D_2O, y la evaporación aumenta la concentración de óxido de deuterio en el agua restante.

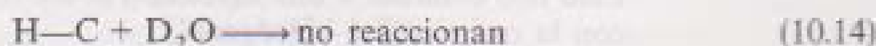
Poco después de que se obtuviera el D_2O, se planteó una curiosa e inevitable pregunta. ¿Podría el agua pesada mantener la vida de la misma manera que lo hace el agua común? La respuesta es no. Si se les da grandes cantidades de D_2O a los ratones, primero muestran signos de una sed extrema y después mueren. Parece que el D_2O, debido de nuevo a que tiene una menor velocidad media, tiene una menor velocidad de difusión en el interior de las células. Otro factor que contribuye puede ser que la transferencia de D^+, catalizada por varias enzimas, es más lenta que la de los H^+, más ligeros. Independientemente de los detalles del mecanismo biológico, no importa qué cantidad de D_2O beba el ratón, ¡éste muere de deshidratación!

Tanto el deuterio como el tritio se pueden introducir en diversos compuestos que contienen hidrógeno y utilizarse para seguir (o marcar) el camino de las reacciones en que están implicados estos compuestos. Por ejemplo, se puede seguir la velocidad de absorción y eliminación de agua por el cuerpo, utilizando pequeñas cantidades de D_2O. Algo de D_2O es casi inmediatamente eliminado, pero después de nueve o diez días, queda todavía la mitad. Se calcula que, por término medio, la molécula de agua permanece en el organismo humano durante aproximadamente catorce días. También se puede seguir la ingestión, almacenamiento y eliminación de grasas utilizando una grasa marcada con deuterio. Las grasas depositadas ¿permanecen inmóviles en el ser vivo hasta que se necesitan? ¿O bien hay un intercambio, en el que las grasas ingeridas se depositan mientras que las almacenadas se utilizada dentro de un equilibrio dinámico? Resulta que el modelo dinámico es el correcto.

Cuando varios compuestos que contienen hidrógeno se disuelven en agua pesada, los hidrógenos unidos a átomos electronegativos, como oxígeno, nitrógeno, azufre o uno de los halógenos, son reemplazados por deuterios, mientras que los hidrógenos unidos al carbono no. ¿Por qué podría ser esto? Si X representa un átomo electronegativo, la situación es la mostrada en las Ecuaciones (10.13) y (10.14):



$$\text{H—X} + \text{D}_2\text{O} \longrightarrow \text{D—X} + \text{D—O—H} \qquad (10.13)$$



$$\text{H—C} + \text{D}_2\text{O} \longrightarrow \text{no reaccionan} \qquad (10.14)$$

La sustitución de un átomo de hidrógeno ordinario por un deuterio, como se muestra en la Ecuación (10.13), se conoce como *deuteración*. En la Figura 10.2 se resume la razón por la cual los enlaces H—X se pueden deuterar mientras que los enlaces C—H no. El óxido de deuterio, al igual que el agua ordinaria, contiene enlaces polares O—D, los cuales pueden interaccionar vía fuerzas dipolo-dipolo con el enlace polar H—X. Los enlaces C—H no son polares y, por tanto, no interaccionan con los enlaces polares O—D del óxido de deuterio.

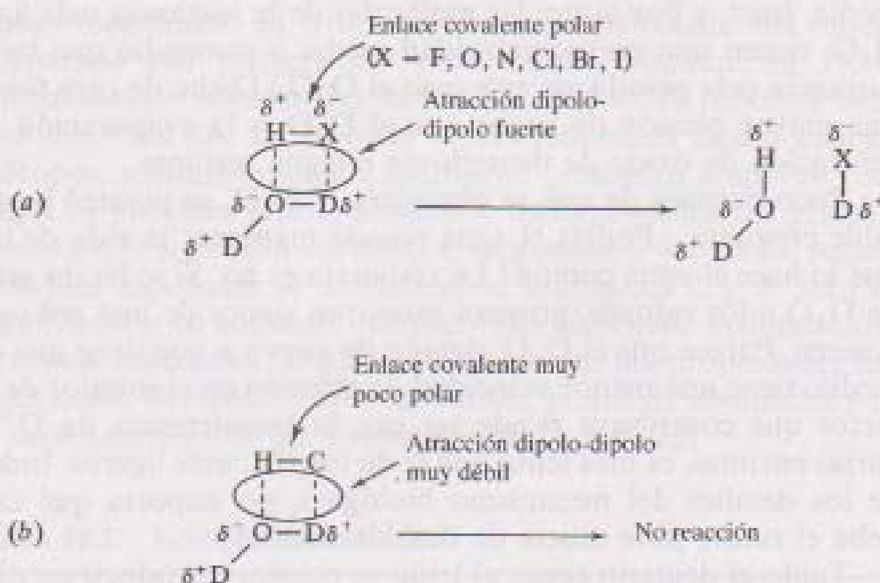


Figura 10.2. Intercambio de deuterio por hidrógeno (*a*) en compuestos que contienen un enlace H—X covalente polar, siendo X = O, N, S, F, Cl, Br, I y (*b*) en compuestos que contienen enlaces H—C esencialmente no polares.

El tritio, como se mencionó antes, no está disponible en la naturaleza en cantidades suficientes como para aislarlo químicamente. No obstante, una vez disponible, a partir de procesos nucleares que se describirán en la próxima sección, se puede utilizar para *tritiar* compuestos de una manera análoga a la deuteración. En compuestos que contienen enlaces H—X se pueden reemplazar con átomos de tritio cuando se disuelven en «agua superpesada», T_2O (o agua ordinaria enriquecida en T_2O). Los compuestos marcados con tritio también se pueden utilizar como marcadores para seguir el desarrollo de varias reacciones. Por ejemplo, el óxido de tritio se puede utilizar para el seguimiento del agua desde su origen, pasando por las aguas freáticas hasta su salida. Sin embargo, hay una diferencia importante entre el marcaje del deuterio y tritio. Los átomos de hidrógeno unidos al carbono se pueden intercambiar por átomos de tritio, simplemente almacenando el compuesto en tritio gas durante unos cuantos días o semanas. Esto no es posible con el deuterio gas. La desintegración beta del tritio radiactivo facilita, evidentemente, el intercambio. Esto nos conduce a una discusión sobre los procesos radiactivos y su relación con la química del hidrógeno.

10.4. PROCESOS RADIACTIVOS QUE IMPLICAN AL HIDROGENO

Desintegración alfa y beta, fisión nuclear y deuterio

En la Sección 10.1 discutimos la reacción de fusión más simple [Ecuación (10.1)] en la cual, una partícula beta positiva, esto es, un positrón ($_{+1}^{0}e$), es uno de los productos. Otras partículas nucleares y subnucleares comunes se dieron en la Tabla 10.1. Una vez discutido el descubrimiento y parte de la química del deuterio y tritio, estamos en condiciones de abordar los procesos nucleares y, particularmente, aquellos que afectan al hidrógeno.

La mayoría de los cursos de introducción a la química estudian la radiación alfa, beta y gamma en el contexto de la historia de la estructura atómica. Recuerda que Rutherford y sus colaboradores (incluyendo estudiantes de licenciatura) investigaron el efecto del bombardeo de partículas alfa (más tarde identificadas como núcleo de helio, $_{2}^{4}He$) sobre láminas metálicas delgadas. A partir de las desviaciones observadas, Rutherford concluyó que el átomo debe tener un núcleo pesado, denso y cargado positivamente. Rutherford, Becquerel (que descubrió la radiactividad en 1896) y los Curie contribuyeron al descubrimiento de las partículas alfa y beta y de la radiación electromagnética de alta energía, llamada rayos gamma.

Se considera que un isótopo es *radiactivo* si espontáneamente se descompone o desintegra por emisión de una partícula y/o de radiación. La radiación alfa se indica colocando una α sobre la flecha de la ecuación que muestra el proceso. La desintegración alfa del uranio 238 se recoge en la Ecuación (10.15):



$$_{92}^{238}U \xrightarrow{\alpha} {}_{2}^{4}He + {}_{90}^{234}Th \qquad (10.15)$$

Observa que la reacción nuclear está ajustada como se ha descrito previamente. De esta manera se deduce que hay dos tipos de desintegración beta, la desintegración beta positiva (que produce un positrón) y la desintegración beta negativa, que produce un electrón ordinario. Sin embargo, fíjate que este electrón, indistinguible de cualquier otro electrón, es el producto de la desintegración o desmoronamiento de un núcleo. Las desintegraciones beta negativa y beta positiva se indican colocando una β^- o una β^+ sobre la flecha. La desintegración del tritio por una desintegración beta negativa se recoge en la Ecuación (10.16):



$$_{1}^{3}H \xrightarrow{\beta^-} {}_{-1}^{0}e + {}_{2}^{3}He \qquad (10.16)$$

Un ejemplo de un isótopo que se desintegra por una emisión beta positiva es el boro 8, el isótopo radiactivo más duradero del boro. La reacción para su desintegración se representa en la Ecuación (10.17):



$$_{5}^{8}B \xrightarrow{\beta^+} {}_{+1}^{0}e + {}_{4}^{8}Be \qquad (10.17)$$

¿Cuánto tiempo duran los isótopos radiactivos? Este se mide por una cantidad familiar para alguien que ha estudiado cinética química. Deberías recordarlo estudiando las reacciones de primer y segundo orden y repasando el concepto de vida media en cada caso. (Por cierto, la desintegración radiactiva sigue una cinética de primer orden.) Se define la *vida media* como el tiempo requerido para que la concentración de reactivo disminuya a la mitad de su concentración inicial. La Figura 10.3 muestra la concentración de un isótopo radiactivo en función del tiempo. Fíjate que después de una vida media queda la mitad del isótopo, después de dos vidas medias, permanece un cuarto de la cantidad inicial, y así sucesivamente. Los tiempos de vida media del uranio 238 con respecto a la desintegración alfa, del tritio con respecto a la desintegración beta negativa y del boro 8 con respecto a la desintegración beta positiva son $4{,}51 \times 10^9$ (4,51 billones) años, 12,3 años y 0,77 segundos, respectivamente.

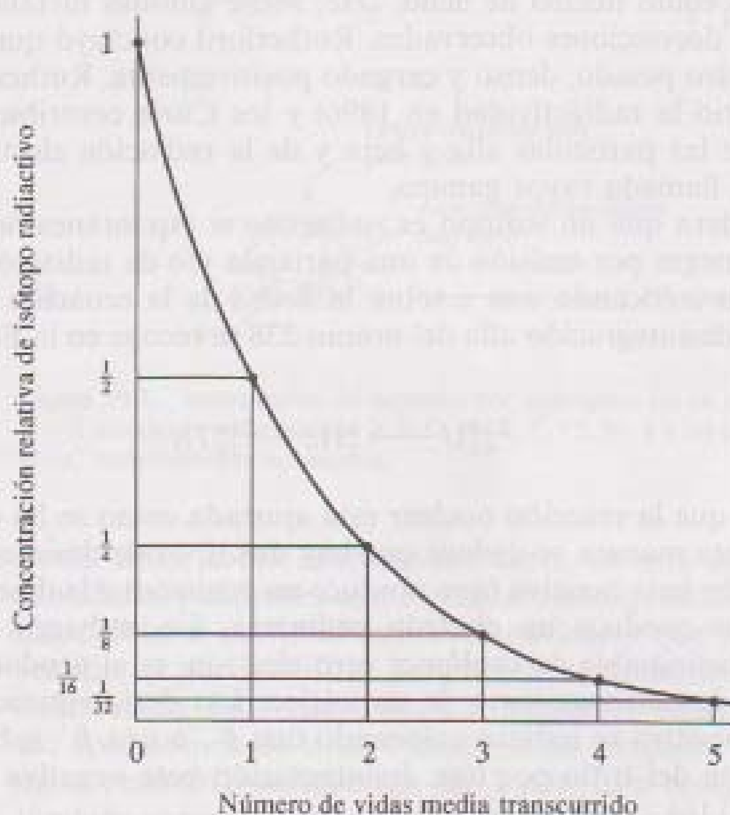


Figura 10.3. Variación de la concentración de un isótopo radiactivo frente al tiempo, indicado como número de vidas media.

Los otros dos procesos radiactivos importantes son la fusión y la fisión. La fusión, en la cual dos núcleos ligeros se unen para formar un núcleo más pesado, fue introducida en la Sección 10.1. La *fisión* es el proceso por el cual un núcleo pesado se desintegra para formar un núcleo más pequeño y uno o más neutrones. A finales de la década de los años treinta (el período de tiempo, como discutiremos en breve, es aquí especialmente significativo) se descubrió

Tabla 10.3. Algunas propiedades seleccionadas del hidrógeno, litio y flúor

	Litio	Hidrógeno	Flúor
Electrones de valencia	$1s^2 2s^1$	$1s^1$	$2s^2 2p^5$
Radio atómico, Å	1,55	0,32	0,72
Radio iónico, Å(N.C. = 6)	1,16	1,53 (H^-) 0,000015 (H^+)	1,19
χ Pauling	1,0	2,1	4,0
Z/r (r = iónico)	0,86	0,65 (H^-) 67.000 (H^+)	0,84
Estados de oxidación	+1	+1 (covalente) −1 (iónico)	−1
Energía de ionización kJ/mol	520	1.312	1.680
Afinidad electrónica kJ/mol	−58	−77	−333
Energía de enlace X—X kJ/mol	...	436,4	150,6

En primer lugar, observa que el hidrógeno tiene un electrón de valencia como el litio, pero también le falta un electrón para completar la configuración de gas noble como al flúor y los otros halógenos. No se muestra que el hidrógeno tiene una electronegatividad muy próxima a la del carbono. Esto implica que el hidrógeno podría tener algunas propiedades en común con estos tres elementos. De hecho, el hidrógeno puede ser considerado como poseedor de una doble personalidad, si disculpas el uso de esa frase en un contexto químico, y esta idea se refleja en las diferentes posiciones que se asignan al hidrógeno en la tabla periódica. Normalmente, por ejemplo en la Figura 9.3, se sitúa encima de los metales alcalinos (Grupo 1A), pero a veces, también podría encontrarse encima de los halógenos (Grupo 7A). Más raramente, podría encontrarse encima del carbono. Incluso algunas tablas lo presentan sobre los tres grupos o totalmente separado de cualquier grupo.

Independientemente de su situación, el hidrógeno no es particularmente reactivo. Recuerda que aunque su reacción con el oxígeno es impresionante, es necesaria una llama, una chispa o un catalizador para iniciar la reacción. Una de las razones para esta inercia química es la alta energía del enlace H—H de 436,4 kJ/mol. (Es la mayor energía conocida de un enlace sencillo.) Una vez que reacciona con otro elemento para formar un *hidruro binario*, compuesto en el cual el hidrógeno se une a otro elemento diferente, su número de oxidación suele ser +1 o −1. (El número de oxidación del hidrógeno en algunos hidruros de los metales de transición no está bien caracterizado.) Dado que la electronegatividad del hidrógeno es 2,1, muy próxima al punto medio de la escala, y además intermedia entre la de un metal y un no metal, no nos sorprende encontrar que si el segundo elemento es un no metal, el hidrógeno presentará el número de oxidación +1, mientras que si el segundo elemento es un metal, el hidrógeno asumirá el número de oxidación −1. Empezaremos nuestra discusión de los hidruros con el número de oxidación +1.

Hidruros covalentes

Observa que la energía de ionización del hidrógeno es elevada, mayor, como se esperaba, que la del litio, (debido a que el electrón del hidrógeno recibe más carga nuclear efectiva) pero además, casi tan grande como la del flúor, el cual se caracteriza por una elevada carga nuclear efectiva. Por ello, es difícil ionizar al hidrógeno a un estado de oxidación +1 completo. Observa también, que si el hidrógeno perdiera un electrón podría formar el catión hidrógeno, que es precisamente un protón. Debido al pequeño radio de estas especies, su densidad de carga es muy elevada, mayor que la de cualquier especie iónica. En el Capítulo 9 (pág. 270) vimos que una elevada densidad de carga conduce a un alto poder de polarización y una tendencia a formar enlaces covalentes. Dada su alta energía de ionización y su extremadamente alto poder de polarización, el hidrógeno en el estado de oxidación +1 nunca se encuentra aislado como un protón cargado positivamente; preferentemente siempre está enlazado covalentemente a otro átomo o molécula.

En la Tabla 10.4 se recogen algunos ejemplos de hidruros covalentes. Pueden subdividirse en dos tipos: aquellos que forman unidades moleculares discretas, neutras o cargadas positivamente, como HCl, H_2O, H_3O^+ y NH_4^+ y aquellos que presentan una estructura polimérica, tales como BeH_2 o AlH_3. La química de estos hidruros covalentes se examinará en los capítulos de los grupos correspondientes.

Tabla 10.4. Clasificación de los hidruros binarios

Hidruros covalentes poliméricos

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Li															

Hidruros iónicos

Hidruros metálicos

Hidruros intermedios

Hidruros covalentes (unidades moleculares discretas)

Hidruros iónicos

La Tabla 10.4 muestra que los hidruros iónicos, caracterizados por estar el hidrógeno en el estado de oxidación −1, existen solamente con los metales menos electronegativos, los de los Grupos 1A y 2A. En la Tabla 10.3 se

observa que la afinidad electrónica del hidrógeno es baja en comparación con la de los halógenos (como se indica para el flúor) lo que significa que cuando se forma el H^- se desprende relativamente poca energía. Esta baja afinidad electrónica está de acuerdo con el pequeño tamaño del átomo de hidrógeno, de modo que cuando se adiciona el segundo electrón 1s, sufre una importante repulsión electrón-electrón del primer electrón. La repulsión electrón-electrón proporciona una razón por la cual el radio atómico del hidrógeno (0,32 Å) aumenta a un radio iónico de aproximadamente 2,08 Å en el ion libre H^-. En cualquier caso, si no se desprende mucha energía en la formación de H^-, al formarse estos compuestos no puede ponerse en juego mucha energía; por otra parte, el calor de formación será positivo, lo cual tendería a formar compuestos relativamente inestables. [Si ya has estudiado los aspectos energéticos del estado sólido (Capítulo 8), estás preparado para hacer frente a estas consideraciones de balances energéticos con mayor detalle y debes intentar resolver los Problemas 10.39 al 10.46 al final del capítulo.]

Después de observar que el número de hidruros iónicos (a veces llamados hidruros *salinos* por su carácter parecido a las sales) es bastante reducido, podríamos apreciar que hay una buena evidencia de que estos compuestos son realmente iónicos: 1) los hidruros iónicos fundidos, como las sales, conducen bien la electricidad, lo que implica la existencia de especies cargadas; 2) el fundido libera hidrógeno al ánodo positivo en la electrólisis, consistente con especies H^-, y 3) un análisis por rayos X muestra que en el LiH, el 80 por 100 de la densidad electrónica del litio se transfiere al hidrógeno. Por otra parte, los resultados de rayos X muestran que el radio efectivo del ion hidruro en tales compuestos es sólo de 1,5 Å aproximadamente, en vez de 2,08 Å calculado para el ion libre H^-. Es decir, no toda la densidad electrónica se transfiere al hidrógeno y/o tal vez este ion, que contiene sólo dos electrones en un gran volumen, es muy compresible.

Los hidruros iónicos, generalmente sólidos blancos o grises, formados por combinación directa del metal e hidrógeno a altas temperaturas, se utilizan como agentes secantes y reductores, como bases fuertes y algunos como fuentes seguras de hidrógeno puro. El CaH_2 es particularmente útil como agente secante para solventes orgánicos, reaccionando suavemente con el agua como se recoge en la Ecuación (10.22). El CaH_2 también reduce los óxidos metálicos al metal como se observa en la Ecuación (10.23):



$$CaH_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2H_2(g) + 2OH^-(aq) \qquad (10.22)$$



$$CaH_2(s) + MO(s) \xrightarrow{\text{calor}} CaO(s) + M(s) + H_2(g) \qquad (10.23)$$

El NaH reacciona violentamente con el agua para producir hidróxido en solución, y como los otros hidruros iónicos, es una base fuerte. El LiH y CaH_2 son cómodas fuentes portátiles de hidrógeno puro. Como se discutirá en el Capítulo 14, el LiH también reacciona con el cloruro de aluminio para formar el *hidruro complejo* de litio y aluminio, $LiAlH_4$, que es útil como agente reductor en la química orgánica.

Hidruros metálicos

El hidrógeno reacciona con diversos metales de transición, incluyendo los lantánidos y actínidos (ver la Tabla 10.4), para producir un tercer tipo de hidruros que todavía no se comprenden suficientemente. Generalmente, estos sólidos quebradizos, son metálicos en apariencia, buenos conductores de la electricidad y de composición variable. A menudo, las relaciones hidrógeno-metal no son números enteros, por ello, se denominan *compuestos no estequiométricos.* Algunos ejemplos incluyen el $TiH_{1,7}$, TiH_2, $PdH_{0,65}$, $LaH_{1,86}$ y UH_3.

Antiguamente, se pensó que estos hidruros metálicos eran compuestos intersticiales con el hidrógeno atómico acomodado en los huecos (los intersticios, para utilizar la palabra más apropiada) que quedan en la estructura cristalina del metal puro. Sin embargo, en algunos casos se ha encontrado que la disposición de los átomos metálicos en el hidruro es diferente de la del metal puro. Parece surgir un modelo mejor, aunque todavía necesita aclaración y confirmación. Podemos utilizar el hidruro de titanio como un ejemplo para describir este modelo. La estructura cristalina del TiH_2 está bien caracterizada, pero la naturaleza exacta del enlace no. El titanio puede adoptar muy bien el número de oxidación $+4$, cuando transfiere dos de los electrones ionizados a los átomos del hidrógeno para producir H^-, mientras que los otros dos pueden moverse libremente, justificando, por tanto, la capacidad conductora del compuesto. (Más información de la estructura de los cristales metálicos y su capacidad para conducir la electricidad se recoge en el Capítulo 7, página 182.) Ahí podría ser importante el carácter covalente entre el metal y los iones hidruro, pero se necesitan más datos para saberlo con seguridad.

Estos hidruros metálicos tienen importantes aplicaciones. En primer lugar, observa que los hidruros se forman fácilmente por combinación directa del hidrógeno gas y el metal. La toma de hidrógeno se invierte a altas temperaturas, conduciendo a un polvo fino metálico e hidrógeno gas. Por tanto, estos compuestos son una buena vía para almacenar y purificar hidrógeno así como para producir metales finamente divididos. El sistema hidrógeno-paladio, es particularmente adaptable. El hidrógeno al rojo, se difunde convenientemente a través de una lámina de paladio, proporcionando una excelente vía para separar y purificar el hidrógeno. El hidruro de uranio, UH_3, es un buen punto de partida para numerosos compuestos de uranio y también un sistema conveniente para almacenar el isótopo tritio.

10.6. EL PAPEL DEL HIDROGENO EN VARIAS FUENTES DE ENERGIA ALTERNATIVAS

La economía del hidrógeno

En estos días de alta demanda de energía, con la disminución del abastecimiento de combustibles fósiles, la inestabilidad política en el Oriente Medio, y la preocupación por el medio ambiente, el hidrógeno se presenta como la

fuente de energía del futuro. De hecho, hay quienes recomiendan que debemos trabajar en lo que ha empezado a conocerse como la economía del hidrógeno, o la producción, almacenaje, transporte y utilización del hidrógeno como la fuente de energía primaria de la economía mundial. Este sistema se presenta esquemáticamente en la Figura 10.5.

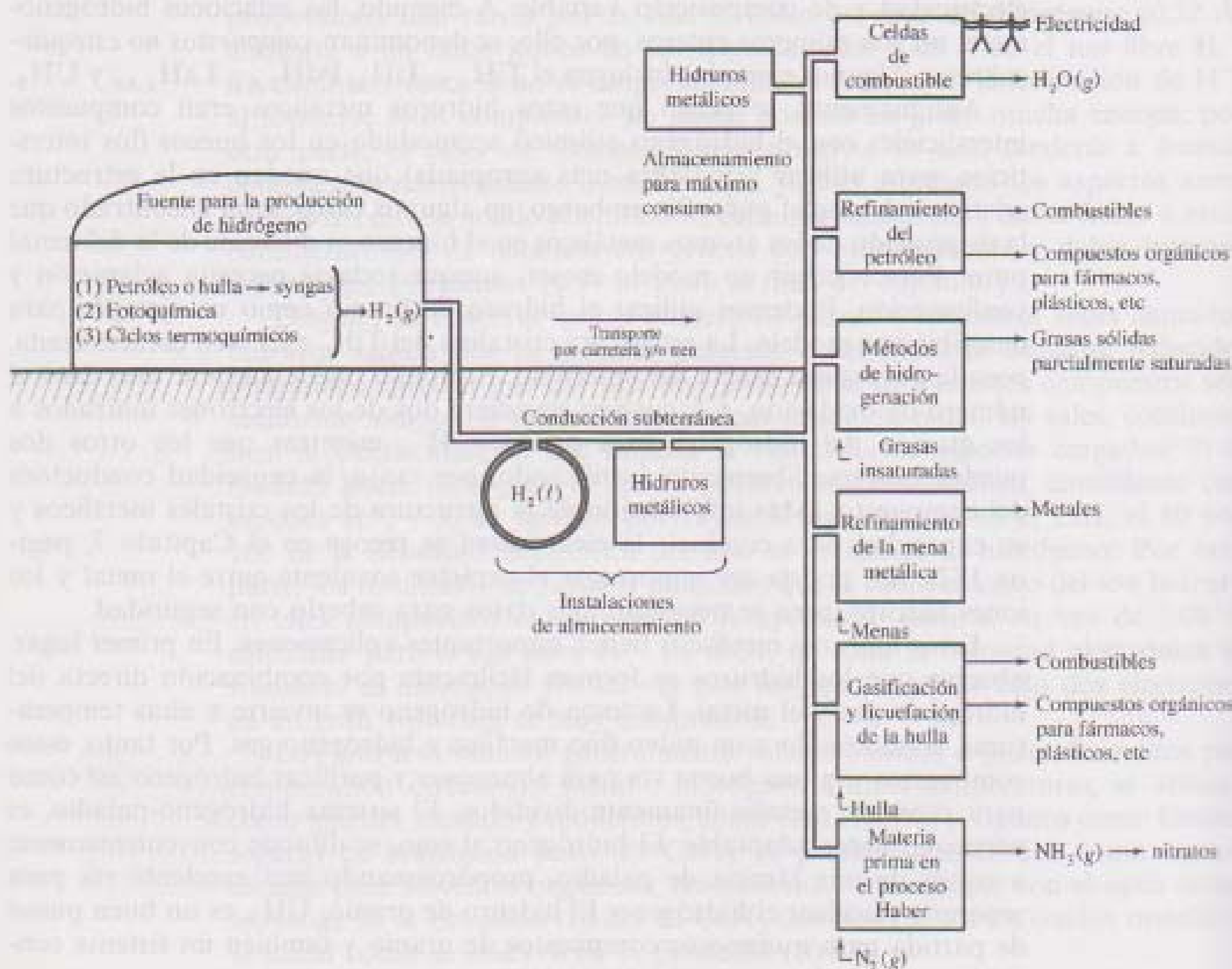


Figura 10.5. La economía del hidrógeno.

La fuente para la producción de hidrógeno podría estar basada en 1) la conversión del crudo del petróleo o de la hulla en hidrógeno gas; 2) la utilización de la energía solar en un proceso fotoquímico para disociar el agua en hidrógeno y oxígeno, y 3) el desarrollo de varios ciclos termoquímicos que utilizan energía calorífica para disociar el agua en sus componentes elementales. La producción del hidrógeno a partir del petróleo o de la hulla ha sido descrita en la Sección 10.2. Comprende el proceso de reformado del vapor de

hidrocarburos [Ecuación (10.7)] y la reacción del carbono-vapor de agua [Ecuación (10.9)]. En ambos casos, el syngas resultante se puede convertir en hidrógeno y dióxido de carbono por la reacción del gas de agua [Ecuación (10.8)]. Sin embargo, el dióxido de carbono es una de las causas del efecto invernadero, el cual ya ha empezado a calentar la atmósfera de la tierra hasta el punto de que si no revierte, podría causar inundaciones catastróficas en las ciudades costeras del mundo, por fusión de los casquetes polares. (Ver la Sección 11.6 para más detalles de este efecto y sus consecuencias.) Para evitar la producción del dióxido de carbono, debería utilizarse un proceso fotoquímico o uno o varios ciclos termoquímicos.

Si se quiere que un proceso fotoquímico sea viable será necesario el desarrollo de una nueva generación de catalizadores o semiconductores, por ello la investigación y desarrollo de este área está creciendo rápidamente. Catalizadores de rutenio y varios semiconductores de arsénico, selenio y teluro (ver el Capítulo 15) serían los primeros que podrían conducir a un sistema eficaz. Con la excepción de los procesos fotoquímicos, cualquier sistema cíclico termoquímico que empieza con la regeneración simultánea de los reactivos podría funcionar. Esto se recoge esquemáticamente en la Ecuación (10.24):



$$H_2O(g) + A \xrightarrow{\text{calor}} H_2(g) + C \qquad (10.24a)$$



$$B + C \xrightarrow{\text{calor}} \tfrac{1}{2}O_2(g) + D \qquad (10.24b)$$



$$D \xrightarrow{\text{calor}} A + B \qquad (10.24c)$$

Observa que A y B se regeneran al final del proceso, mientras que C y D se producen y después se consumen. El resultado neto es que el agua se «disocia» en hidrógeno y oxígeno gaseosos.

El almacenamiento de hidrógeno líquido se ha realizado habitualmente en instalaciones de baja temperatura con aislamiento mediante vacío, como parte del programa de exploración espacial. Como dijimos previamente, los metales tienen una gran capacidad para absorber y después regenerar hidrógeno por formación de hidruros de varias composiciones. En una época se pensó que los automóviles podrían ser rediseñados para que funcionasen con hidrógeno generado según se necesitase, a partir de un combustible sólido de un hidruro metálico. Sin embargo, la utilización de hidrógeno como combustible, incluso si se genera solamente cuando sea necesario, es muy peligrosa.

El transporte de hidrógeno líquido o de hidruros sólidos se puede realizar por carretera o tren o se podría bombear a través de un oleoducto, de la misma forma que actualmente se hace con el gas natural. Sin embargo, deben tomarse algunas precauciones, debido, como ya hemos visto, a que algunos hidruros metálicos son frágiles y las tuberías podrían romperse. También deben solucionarse algunos problemas relacionados con los escapes de hidrógeno. El transporte del hidrógeno o hidruros producidos (y quizás, el almacenamiento) a minas lejanas de carbón, podría ser más eficaz que la transmisión

de la electricidad producida por combustión del carbón. La electricidad no se puede almacenar, por ello hay que disponer de costosos medios de generación de electricidad, que tienen que estar disponibles para así poder afrontar un aumento del consumo en veranos calientes e inviernos fríos. Con el hidrógeno, estos problemas están solucionados, almacenando el hidrógeno o los hidruros para tales ocasiones.

La enorme ventaja de la utilización del hidrógeno, como la base de una economía, es que su combustión produce únicamente agua. No hay óxidos de azufre o nitrógeno que conducen a la lluvia ácida (ver el Capítulo 17) ni incluso, dióxido de carbono. [Sin embargo, como se discutió antes y se recoge en las Ecuaciones (10.7) a la (10.9), el CO_2 podría ser un subproducto en la producción de hidrógeno gas.] En cualquier caso, no podríamos idear una reacción de producción de energía más limpia.

Como se observa en la Figura 10.5 y parte ha sido tratado en las secciones anteriores, hay una gran variedad de aplicaciones para el hidrógeno después de su transporte. El refinamiento del petróleo, las centrales de hidrogenación, de gasolina o de metanol, como fuente de reducción de menas metálicas... Incluso se podrían crear centrales de gasificación y licuefación de la hulla para producir syngas, gasolina y otros combustibles. La utilización de esta hulla presenta además otro beneficio, como es que el azufre y el nitrógeno pueden eliminarse más fácilmente por hidrogenación que por las tecnologías existentes.

Fusión nuclear

Otra de las utilizaciones del hidrógeno como futura fuente de energía depende de sus propiedades físicas más que de las químicas. Como hemos discutido en la Sección 10.1, el Sol se alimenta por la fusión nuclear del hidrógeno en helio [Ecuación (10.4)]. En la década de los cincuenta, los humanos aprendieron cómo controlar estas fuerzas para producir la bomba de hidrógeno; ahora, en la década de los noventa, esperamos aprovecharlas para producir una fuente de energía limpia y segura para el próximo siglo. Para que dos núcleos fusionen, deben chocar con una enorme velocidad para superar las fuerzas electrostáticas existentes entre ellos. Este requerimiento se traduce en dos objetivos por cada experimento de fusión. El núcleo debe estar a temperaturas extremadamente altas (cien millones de grados), y el *plasma* resultante (núcleo desprovisto de sus electrones) debe tener una alta densidad. Para alcanzar tales temperaturas, se debe aplicar una elevada cantidad de energía, pero una vez que la fusión empieza, la reacción será exotérmica y autosostenida. Para alcanzar ambos objetivos simultáneamente, se han propuesto un gran número de técnicas. Algunas incluyen la utilización de láseres para alcanzar las altas temperaturas, reteniendo el plasma en envases magnéticos y espejos, e inyectando el combustible en forma de diminutas pastillas.

Algunas de las reacciones de fusión más prometedoras se recogen en las Ecuaciones (10.25) a la (10.27):



$$^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{3}_{1}H + ^{1}_{1}H + 3{,}8 \times 10^{8}\ kJ/mol \qquad (10.25)$$



$$^{3}_{1}\text{H} + ^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow ^{4}_{2}\text{He} + ^{1}_{0}n + 1{,}7 \times 10^{9}\ \text{kJ/mol} \qquad (10.26)$$



$$^{6}_{3}\text{Li} + ^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow 2\,^{4}_{2}\text{He} + 2{,}2 \times 10^{9}\ \text{kJ/mol} \qquad (10.27)$$

Observa que tales reacciones incluyen deuterio y tritio. El deuterio se puede obtener en grandes cantidades del agua del mar, mediante técnicas discutidas en la Sección 10.3, mientras que el tritio se prepara en reactores de fisión nuclear como se mostró en la Ecuación (10.21) y se describió en la Sección 10.4.

RESUMEN

Se cree que el hidrógeno fue el primer elemento sintetizado en el big bang y el elemento más abundante en el universo. A través de una fusión nuclear, proporciona luz y calor, que hace que sea posible la vida en la Tierra. El hidrógeno, aislado y caracterizado por primera vez en el siglo XVIII por Henry Cavendish, se genera ahora en grandes cantidades para la producción de syngas y otros combustibles, productos orgánicos, amoníaco y nitratos, metales a partir de sus menas y electricidad.

El hidrógeno forma tres isótopos: protio, deuterio y tritio. El protio y deuterio se pueden separar por varios procesos físicos y químicos. El hidrógeno ordinario se puede reemplazar en los enlaces H—X por deuterio, lo que constituye un medio para el seguimiento del avance de varias reacciones. El agua pesada se utiliza como un moderador en los reactores de fisión. El tritio, producido de forma natural en la atmósfera y artificialmente en los reactores de fisión, es un emisor beta benigno y se utiliza como marcador y para hacer pinturas luminosas.

Aunque la molécula de hidrógeno gas es sólo ligeramente reactiva, el hidrógeno forma más compuestos que cualquier otro elemento; los hidruros resultantes se clasifican, normalmente, como covalentes, iónicos o metálicos. Los hidruros covalentes e iónicos son los mejor comprendidos en relación al conjunto de ideas interrelacionadas desarrolladas en el Capítulo 9. El enlace en los hidruros metálicos no se entiende todavía bien, aunque estos compuestos se pueden utilizar para purificar y almacenar hidrógeno.

La producción, almacenamiento, transporte y utilización del hidrógeno podría incentivar toda la economía mundial. La fusión nuclear podría ser la fuente fundamental de energía del futuro. Un conocimiento de la química y física del hidrógeno es fundamental para comprender el futuro, así como el pasado y el presente.

PROBLEMAS

10.1. Determina el número de protones y neutrones en los siguientes núcleos:



(*a*) $^{11}_{5}\text{B}$



(*b*) $^{17}_{8}\text{O}$



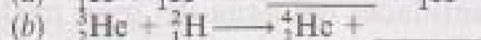
(*c*) $^{60}_{27}\text{Co}$



(*d*) $^{239}_{94}\text{Pu}$

10.2. Además de las reacciones que se suman en el ciclo protón-proton [Ecuación (10.4)], hay otras posibles reacciones de fusión solar, dos de las cuales se muestran a continuación. En cada caso, completa el reactivo o producto que falta y ajusta la reacción:


(*a*) $^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H \longrightarrow \underline{\qquad\qquad} + ^{1}_{1}H$


(*b*) $^{3}_{2}He + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + \underline{\qquad\qquad}$

10.3. Las siguientes reacciones forman parte del ciclo del carbono, o un camino diferente para la conversión del hidrógeno en helio. En cada reacción, se ha omitido un producto o un reactivo. Ajustando cada reacción, completa el reactivo o el producto que falta y verifica que el resultado del ciclo es la conversión del hidrógeno en helio.


(*a*) $^{12}_{6}C + ^{1}_{1}H \longrightarrow \underline{\qquad\qquad}$


(*b*) $^{13}_{7}N \longrightarrow ^{13}_{6}C + \underline{\qquad\qquad}$


(*c*) $^{13}_{6}C + \underline{\qquad\qquad} \longrightarrow ^{14}_{7}N$


(*d*) $^{14}_{7}N + \underline{\qquad\qquad} \longrightarrow ^{15}_{8}O$


(*e*) $^{15}_{8}O \longrightarrow ^{15}_{7}N + \underline{\qquad\qquad}$


(*f*) $^{15}_{7}N + ^{1}_{1}H \longrightarrow ^{12}_{6}C + \underline{\qquad\qquad}$

10.4. La síntesis de los elementos con número atómico impar ha sido siempre para los cosmólogos un problema difícil de explicar. Escribe una reacción nuclear ajustada para las siguientes reacciones propuestas:

(*a*) Boro 11 (y dos protones) se produce de la colisión de un protón y carbono 12.

(*b*) Litio 87 (y dos núcleos de helio 4 y un protón) se produce de la colisión de un núcleo de helio 4 y carbono 12.

10.5. Un defecto másico de una unidad de masa atómica (u.m.a.) corresponde a la liberación de $8{,}984 \times 10^{10}$ kJ/mol. Conocidas las masas de los núcleos en las Tablas 10.1 y 10.2, calcula el defecto másico (en unidades atómicas de masa) y la energía liberada por mol para:


(*a*) $^{1}_{1}H + ^{1}_{1}H \longrightarrow ^{2}_{1}H + ^{0}_{1}e$

(*b*) El ciclo protón-protón.

10.6. Lavoisier dio el nombre al oxígeno creyendo que era un componente necesario de los ácidos. Nombra cuatro ácidos concordantes con la opinión de Lavoisier y al menos, dos excepciones.

10.7. Mira el artículo de Robert Boyle en *Asimov's Biographical Encyclopedia of Science and Technology* (2.ª ed. rev., Doubleday, New York, 1982). ¿Se menciona la preparación del hidrógeno por Boyle? Ahora busca a Henry Cavendish en la misma referencia. ¿Por qué se le otorga a Cavendish el mérito de haber descubierto este elemento?

10.8. Utiliza los datos de calores de formación estándar (a 298 K) que se pueden encontrar en un libro de introducción a la química para calcular el calor del proceso de reformado del vapor de hidrocarburos [Ecuación (10.7) reproducida a continuación.] Explica brevemente por qué esta reacción se realiza mejor a altas temperaturas. La presencia de un catalizador de níquel ¿podría alterar el calor de la reacción?


$$C_3H_8(g) + 3H_2O(g) \xrightarrow{Ni} 3CO(g) + 7H_2(g)$$

10.9. Utilizando los calores de formación estándar (a 298K) que se pueden encontrar en un libro de introducción a la química, calcula el calor de reacción de la reacción carbono-vapor. [Ecuación (10.9) reproducida a continuación, suponiendo que el carbón procedente de la hulla es grafito puro.] ¿Por qué sería mejor realizar la reacción a altas temperaturas? Para aumentar el rendimiento de la reacción ¿qué sería mejor, utilizar una alta o una baja presión?



$$C(\text{grafito}) + H_2O(g) \xrightarrow{\text{Fe o Ru}} CO(g) + H_2(g)$$

10.10. Antiguamente, el syngas (CO y H_2) se utilizó directamente como combustible. Escribe una reacción para la combustión de estos dos gases y calcula el calor de la reacción utilizando los calores de formación estándar que se pueden encontrar en un libro de introducción a la química.

10.11. En la reacción de un óxido de un metal(II) con hidrógeno gas. [Ecuación (10.12) reproducida a continuación.] ¿Cuál se oxida? ¿cuál se reduce? Escribe una ecuación similar para la reducción de los óxidos de plata y bismuto.

10.12. El principal óxido de molibdeno es el MoO_3. Escribe la reacción para la reducción de este óxido con hidrógeno gas a molibdeno y agua.

10.13. El peso atómico del hidrógeno se indica como 1,008 u.m.a. Discute este valor en función de la información dada en la Tabla 10.2.

10.14. El oxígeno, como el hidrógeno, tiene tres principales isótopos, O16, O17 y O18 con masas atómicas 15,995, 16,999 y 17,999 u.m.a., respectivamente. Compara el aumento del porcentaje en masa desde el O16 al O17 y al O18 con el aumento desde el hidrógeno al deuterio y tritio. ¿Cuánto diferirían las velocidades de difusión o efusión entre los isótopos de oxígeno de las de los isótopos del hidrógeno? (Ayuda: recuerda la ley de la difusión de Graham.)

***10.15.** Los puntos de fusión y ebullición del D_2O son 3,8 y 101,4 °C, respectivamente. Explica brevemente estos valores comparándolos con los del H_2O. Supón que un enlace O—H tiene la misma polaridad que un enlace O—D.

10.16. Utilizando los pesos moleculares del D_2O y H_2O, calcula la relación de las velocidades medias, v_{H_2O}/v_{D_2O}, que es la misma que la relación de las velocidades de efusión o difusión, de estas dos moléculas. Explica brevemente por qué el H_2O se evapora más rápidamente que el D_2O. (Ayuda: recuerda la ley de la difusión de Graham.)

10.17. Cuando el agua se electroliza, su densidad aumenta gradualmente. Escribe un pequeño párrafo que explique esta observación.

10.18. Cuando H. C. Urey y sus colaboradores aislaron por primera vez el agua pesada, no estaban muy seguros de si la «pesadez» estaba causada por el hidrógeno o el oxígeno. Podrían electrolizar el agua pesada a hidrógeno y oxígeno diatómicos, pero no estaban seguros de la composición de los gases; por ejemplo, el hidrógeno podía ser H_2 o D_2, y el oxígeno podía ser O_2^{16} o O_2^{18}. Imagínate que hicieron reaccionar los productos de la electrólisis del agua pesada con el hidrógeno y oxígeno ordinarios, ¿cómo podrían haber determinado la causa exacta de la «pesadez» del agua pesada?

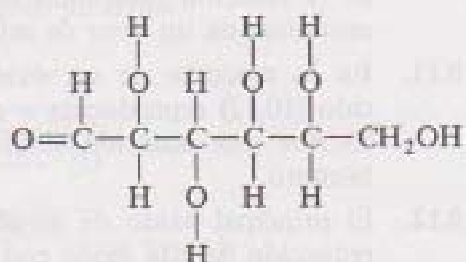
10.19. En cuatrocientos galones de agua hay solamente un «cup» de D_2O. ¿Cuántos gramos de agua pesada hay en los océanos del mundo? (El volumen total de los océanos se estima en $3{,}2 \times 10^8$ km³). (1 cup = 0,23 litros; 1 galón = 3,78 litros; densidad del D_2O = 1,10 g/ml.)

***10.20.** Basándote en lo que puedas recordar de tus primeras experiencias en química, explica que los puntos de ebullición de H_2, D_2 y T_2 son 20,4, 23,7 y 25,0 K, respectivamente.

10.21. Suponiendo que el H_2 y D_2 son gases ideales, calcula la densidad de estos dos gases y compara los resultados obtenidos con los valores conocidos de 0,0899 y 0,180 g/litro a temperatura y presión estándar.

***10.22.** ¿Quién presentará mayor presión de vapor, el $H_2(l)$ o $D_2(l)$? Explica tus resultados en términos de la teoría molecular de los gases.

10.23. La estructura de la glucosa (azúcar) se muestra a continuación. ¿Qué átomos de hidrógeno se podrían reemplazar por átomos de deuterio? ¿Por qué?



10.24. Cuando el cloruro de metilamonio, $CH_3NH_3^+Cl^-$, se disuelve en óxido de deuterio, solamente la mitad de los átomos de hidrógeno se reemplazan por átomos de deuterio. Explica este resultado.

10.25. (Crédito extra.) Después de recordar la película *Los Héroes de Telemark*, escribe un pequeño párrafo que resuma el argumento como lo vería un químico.

10.26. El carbono 14 se desintegra vía una emisión beta negativa con una vida media de cinco mil setecientos treinta años. Escribe una ecuación nuclear para este proceso.

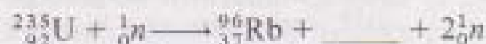
10.27. El potasio 40 se desintegra tanto por una emisión beta negativa como por una emisión beta positiva. Escribe una ecuación nuclear para cada proceso.

10.28. El cobalto 60 se desintegra vía una emisión beta positiva. Escribe una ecuación nuclear para este proceso.

10.29. Cuando el U238 se bombardea con neutrones, se produce el U239 inestable. El U239 se desintegra vía una emisión beta negativa. Escribe una ecuación nuclear para este proceso.

10.30. El radio 226 se desintegra mediante una emisión alfa. Escribe una ecuación nuclear para este proceso.

10.31. Algunas reacciones de fisión dan lugar a tres neutrones como productos, mientras que otras, como la mostrada a continuación, dan lugar solamente a dos. Completa el producto que falta en esta reacción.



$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{96}_{37}Rb + ____ + 2^{1}_{0}n$$

10.32. El plutonio 239 es un isótopo fisionable. En una de las posibles reacciones produce tres neutrones y estroncio 90. Escribe una ecuación nuclear ajustada para este proceso.

10.33. Para controlar una reacción nuclear de fisión, se introducen varillas de cadmio o boro en el interior del reactor. Cada núcleo de cadmio 113 absorbe un

neutrón y emite rayos gamma, mientras que cada boro 10 absorbe un neutrón y emite una partícula alfa. Escribe las reacciones nucleares ajustadas para estos procesos.

10.34. El plomo 210 se desintegra mediante una emisión alfa y el mercurio se desintegra mediante una emisión beta negativa. ¿Es posible transmutar plomo en oro utilizando estos dos esquemas de desintegración? Indica dos ecuaciones que apoyen tu respuesta.

10.35. En la producción de tritio en la atmósfera superior, hay alguna evidencia de que protones de alta energía procedentes de los rayos cósmicos, interaccionan primero con átomos de nitrógeno en la atmósfera superior para producir neutrones y oxígeno. Después, y como se muestra en la Ecuación (10.20), estos neutrones reaccionan con el nitrógeno para producir tritio. Escribe una reacción nuclear de la acción de los protones con el nitrógeno para producir neutrones.

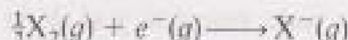
10.36. La energía de ionización del hidrógeno es mayor que la del litio, incluso aunque en cada caso, el electrón experimenta aproximadamente una carga nuclear efectiva de +1. Teniendo esto en cuenta, ¿por qué es de esperar que la energía de ionización del hidrógeno sea alta?

10.37. Imagínate por un momento que un protón pudiera existir independientemente en el agua. ¿Como interaccionaría el protón con una molécula de H_2O? Dibuja un diagrama como parte de tu respuesta.

10.38. El valor del radio iónico del H^- en diferentes hidruros varía como se muestra a continuación. Explica brevemente estos valores en función de la electronegatividad del metal.

Compuestos	MgH_2	LiH	NaH	KH	RbH	CsH
$r(H^-)$, Å	1,30	1,37	1,46	1,52	1,54	1,52
χ (metal)	1,2	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7

***10.39.** A diferencia de los haluros, que se forman con casi todos los elementos de la tabla periódica, los hidruros salinos o iónicos se restringen a los elementos de los Grupos 1A y 2A. Demuestra cuantitativamente por qué esto es así; utiliza los valores de las energías de enlace y las afinidades electrónicas del hidrógeno y flúor dadas en la Tabla 10.3 para calcular la energía del siguiente proceso en el cual X = H y F:



$$\tfrac{1}{2}X_2(g) + e^-(g) \longrightarrow X^-(g)$$

Discute cómo estos resultados implican que los hidruros iónicos se formarán sólo con los metales más electropositivos (o menos electronegativos).

10.40. Escribe un ciclo de Born-Haber para la formación del hidruro de potasio, KH, y utilízalo para calcular la energía reticular de este compuesto. (El calor de formación estándar del KH es −57,8 kJ/mol; otros datos termodinámicos se pueden encontrar en las Tablas 8.3 y 10.3.)

10.41. Suponiendo que el KH presenta una estructura tipo NaCl, calcula la energía reticular utilizando la ecuación de Born-Landé y compara tu respuesta con la obtenida en el Problema 10.40. (Los radios iónicos se pueden encontrar en las Tablas 7.4 y 10.3.)

10.42. Escribe un ciclo de Born-Haber para la formación del CuH y utilízalo para calcular la energía reticular de este compuesto. (El calor de formación estándar del CuH es +21 kJ/mol, el calor de sublimación y primera energía de ionización del cobre es 338,3 y 745 kJ/mol, respectivamente; otros datos termodinámicos se pueden encontrar en la Tabla 10.3.)

10.43. Sin conocer la estructura cristalina del CuH, calcula su energía reticular utilizando la ecuación de Kapustinskii. Los radios se pueden encontrar en las Tablas 7.4 y 10.3.

10.44. Escribe un ciclo de Born-Haber para la formación del CaH_2 y utilízalo para calcular la energía reticular de este compuesto. (El calor de formación estándar del CaH_2 es −186 kJ/mol, el calor de sublimación y la primera y segunda energías de ionización del calcio son 178,2, 589,8 y 1.145 kJ/mol, respectivamente; otros datos termodinámicos se pueden encontrar en la Tabla 10.3.)

10.45. Sin conocer la estructura cristalina del CaH_2, calcula su energía reticular utilizando la ecuación de Kapustinskii. Los radios se pueden encontrar en las Tablas 7.4 y 10.3.

***10.46.** Utilizando los datos mostrados a continuación y un ciclo de Born-Haber para la formación del hidruro y cloruro de sodio, calcula los calores de formación estándar en cada caso. ¿Qué compuesto es más estable? Explica brevemente las principales razones para la diferencia de estabilidad medida por el calor de formación estándar. ¿Crees que las diferencias en la entropía de formación pueden cambiar tus conclusiones?

	ΔH_{sub}	I	ΔH_{e}	A	$U_{B\text{-}H}$
NaH	107,3	495,9	218,2	−77	−808
NaCl	107,3	495,9	121,7	−349	−787

10.47. El hidruro de calcio se utiliza para reducir el óxido de tántalo, Ta_2O_5, al metal puro. Escribe una ecuación para este proceso.

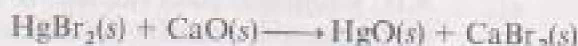
***10.48.** Se ha propuesto el siguiente ciclo termoquímico como un método para la disociación del agua en los elementos que la constituyen. Demuestra que el resultado neto de este proceso es la producción de hidrógeno y oxígeno y que todos los reactivos necesitan ser regenerados en las cantidades estequiométricas. Utilizando los datos de calores de formación estándar, calcula el calor de cada reacción y el de la reacción neta.



$$CaBr_2(s) + H_2O(g) \xrightarrow{\text{calor}} CaO(s) + 2HBr(g)$$



$$Hg(l) + 2HBr(g) \xrightarrow{\text{calor}} HgBr_2(s) + H_2(g)$$



$$HgBr_2(s) + CaO(s) \longrightarrow HgO(s) + CaBr_2(s)$$



$$HgO(s) \xrightarrow{\text{calor}} Hg(l) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

***10.49.** Se ha propuesto el siguiente ciclo termoquímico como un método para la disociación del agua en los elementos que la constituyen. Demuestra que el

resultado neto de este proceso es la producción de hidrógeno y oxígeno y que todos los reactivos necesitan ser regenerados en las cantidades estequiométricas. Utilizando los datos de calores de formación estándar, calcula el calor de cada reacción y el de la reacción neta.



$$3FeCl_2(s) + 4H_2O(g) \xrightarrow{\text{calor}} Fe_3O_4(s) + 6HCl(g) + H_2(g)$$

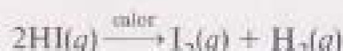


$$Fe_3O_4(s) + \tfrac{3}{2}Cl_2(g) + 6HCl(g) \xrightarrow{\text{calor}} 3FeCl_3(s) + 3H_2O(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$



$$3FeCl_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} 3FeCl_2(s) + \tfrac{3}{2}Cl_2(g)$$

***10.50.** Se ha propuesto el siguiente ciclo termoquímico como un método para la disociación del agua en los elementos que la constituyen. Demuestra que el resultado neto de este proceso es la producción de hidrógeno y oxígeno y que todos los reactivos necesitan ser regenerados en las cantidades estequiométricas. Utilizando los datos de calores de formación estándar, calcula el calor de cada reacción y el de la reacción neta.



$$2HI(g) \xrightarrow{\text{calor}} I_2(g) + H_2(g)$$



$$2H_2O(g) + SO_2(g) + I_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} H_2SO_4(l) + 2HI(g)$$



$$H_2SO_4(l) \xrightarrow{\text{calor}} SO_2(g) + H_2O(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

10.51. La necesidad de que el plasma se encuentre a temperaturas muy altas está relacionada con la teoría de colisión de la cinética química. Describe brevemente las similitudes y una diferencia significativa entre las reacciones químicas y nucleares, como por ejemplo la fusión.

10.52. La bomba de hidrógeno contiene una pequeña reserva de deuteruro de litio sólido, LiD. La detonación se alcanza utilizando una bomba de fisión que proporciona las altas temperaturas necesarias para iniciar la reacción de fusión entre el litio 6 y deuterio dando como resultado helio 4. Escribe una ecuación para esta reacción de fusión.

CAPITULO

11

OXIGENO, SOLUCIONES ACUOSAS Y CARACTER ACIDO-BASE DE LOS OXIDOS Y LOS HIDROXIDOS

En el capítulo anterior describimos el hidrógeno, que es el elemento que forma más compuestos. En este capítulo tenemos tres objetivos fundamentales: 1) introducir la química del oxígeno, que forma compuestos con todos los elementos excepto con los gases nobles más ligeros; 2) describir la estructura del H_2O y de las soluciones acuosas, y 3) discutir los óxidos y los hidroxidos, enfatizando su química acuosa ácido-base. Este último tema es tan importante que llegará a ser el sexto componente de nuestra red de ideas interrelacionadas con las que entender la tabla periódica. Se desea que el trabajo total de las descripciones de los óxidos y los hidróxidos de este capítulo junto con aquellas de los hidruros cubiertas en el capítulo anterior también sirvan para introducirnos en los Capítulos del 12 al 19 que describen el grupo químico de los elementos representativos.

11.1. OXIGENO

Descubrimiento

Como hemos visto, el descubrimiento del hidrógeno se acredita a Henry Cavendish. Tanto Boyle como Lémery prepararon el gas, pero ninguno lo describió de manera detallada ni lo identificó como un nuevo elemento hasta que lo hizo Cavendish. Sin embargo, el descubrimiento del oxígeno no está tan claro, y plantea la pregunta de lo que realmente significa «descubrir» un

elemento. ¿Ocurre cuando se prepara por primera vez un elemento de manera razonablemente pura? O, ¿debe ser caracterizado por varias propiedades físicas y químicas? ¿Debe el científico identificar la sustancia como un nuevo elemento para que sean creídos él y su descubrimiento? ¿Qué ocurre si realmente una persona es la primera en preparar y caracterizar una sustancia pero no es la primera en publicar sus resultados? Todas estas preguntas juegan un importante papel en la asignación del descubrimiento del oxígeno.

El inglés Joseph Priestley y el sueco-alemán Karl Wilhelm Scheele normalmente se reconocen como codescubridores independientes del oxígeno. Scheele, un farmacéutico que se concentró en la investigación, tomó parte en el descubrimiento de varios elementos (cloro, manganeso, bario, molibdeno, wolframio y nitrógeno además del oxígeno), pero no se le reconoce el descubrimiento de ninguno de ellos. El también fue el primero en preparar varios ácidos y, describir el sabor (que recuerda a almendras amargas) del cianuro de hidrógeno, gas mortalmente venenoso. Como se recuerda en su cuaderno de laboratorio de 1771, Scheele fue capaz de aislar «un oxígeno» razonablemente puro (al que llamó aire de fuego) a partir de varios compuestos, y continuó su caracterización tan bien como pudo bajo las circunstancias en que le tocó trabajar, y muy bien pudo haber sido conocido como su único descubridor. Trágicamente, pero no debido a una falta suya, hubo un retraso en la publicación del trabajo, y cuando apareció en 1777, Priestley le había ganado la partida publicándolo unos tres años antes. (¿Podéis imaginaros la agonía y la desilusión que debió de haber sentido Scheele cuando vio el artículo de Priestley?) Sin embargo, debido a su cuidadosa documentación, normalmente se reconoce a Scheele como el codescubridor del elemento. Una moraleja de esta historia es tomar en serio el llevar un cuaderno de laboratorio ordenado y completo.

Joseph Priestley, que era un inconformista del siglo XVIII en Inglaterra, se negó a rendir homenaje a la Iglesia de Inglaterra, y en consecuencia le prohibieron pertenecer a ninguna de las grandes universidades inglesas como Oxford o Cambridge. De hecho, sus radicales creencias religiosas y políticas (por ejemplo, siendo inglés, apoyaba la Revolución Americana de la década de 1770) le marcaron toda su vida como un desterrado hasta que se fue a América en 1794. Aunque fue educado como un monje, y predicó en varias iglesias de toda Inglaterra, por lo que más se recuerda a Priestley es por sus trabajos en las ciencias experimentales. Fue animado a proseguir con sus intereses científicos por Benjamin Franklin, a quien conoció en Londres cuando fue para discutir sobre los impuestos entre las colonias americanas y la corona de Inglaterra.

Cuando Priestley comenzó a trabajar con gases, o como se llamaban entonces: «aires», sólo se conocían el aire común, el dióxido de carbono y el hidrógeno. Su trabajo para recoger gases tanto sobre mercurio como sobre agua, le permitieron aislar muchos gases solubles en agua como el amoníaco, el dióxido de azufre y el cloruro de hidrógeno. Priestley generaba oxígeno (lo que él llamaba «aire deflogisticado», tratado en el párrafo siguiente) por focalización de la luz solar a través de poderosas lentes sobre una muestra de óxido

de mercurio(II) de color rojo. El notaba que el gas resultante, insoluble en agua, mantenía la combustión y que los ratones vivían mas tiempo en él. Encontró que era fácil respirarlo y escribió: «Parece que siento el pecho particularmente ligero y suelto algún tiempo... Hasta ahora sólo dos ratones y yo hemos tenido el privilegio de respirarlo.

Así que ambos, Scheele y Priestley, prepararon el gas al que Priestley llamaba «aire deflogisticado». La teoría flogística de la combustión, que fue postulada por primera vez por Georg Stahl hacia el año 1700, sostenía que al quemarse objetos se emitía una sustancia llamada flogística y que cuando el aire se saturaba de ella, la combustión se extinguía. El aire que mantenía la combustión particularmente bien se decía carente de flogisto o deflogisticado. Cavendish, Scheele y Priestley fueron entusiastas del flogisto durante toda su vida. Varios meses después de aislar Priestley su nuevo aire, tuvo la oportunidad de discutirlo en una cena-fiesta con Antoine Lavoisier en París. Fue Lavoisier quien reconoció que la teoría flogística era insuficiente para explicar la combustión y que el aire de Priestley, al que Lavoisier llamó oxígeno, era un nuevo elemento que se combinaba con los materiales durante el proceso de la combustión.

Lavoisier mantuvo que debido a que él fue el primero en reconocer el oxígeno como un nuevo elemento, debería ser considerado como su verdadero descubridor, pero hasta hoy aún no lo ha sido. El nombró dos elementos, hidrógeno y oxígeno (el último porque era un «productor de ácidos»), formuló la presente teoría de la combustión, e hizo tantas contribuciones a la nueva ciencia de la química que a veces se le conoce como el padre de esta disciplina. Continuando con esta tradición, el capítulo introductorio de este libro utiliza la vida de Lavoisier para marcar el principio de la química como ciencia independiente. Sin embargo, a pesar de todas sus aportaciones, nunca realizó la ambición de su vida de descubrir un elemento. En 1794, Lavoisier fue decapitado debido a sus actividades en la Francia prerrevolucionaria.

Priestley continuó haciendo aportaciones a la química. Cuando se hizo cargo de una parroquia en Leeds, situada en la puerta de al lado de una fábrica de cerveza, trabajó en el «aire fijo», o dióxido de carbono, el cual se emite como un producto de la fermentación. Aprovechando esta oportunidad que se le presentaba, pronto encontró un camino para «impregnar» el agua con este gas y obtener una agria, espumosa y bastante llamativa bebida que hoy conocemos como agua de soda. Por este descubrimiento, se le puede considerar el padre de la industria de los refrescos modernos. ¡Y uno se pregunta simplemente si prefiere Coca-cola o Pepsi! También fue el primero en reconocer que era inadecuado para la vida animal, pero que ese mismo aire podía ser regenerado por las plantas verdes que crecían en él.

En 1794, después de algunos incidentes desagradables atribuidos a sus creencias políticas y religiosas, Priestley emigró a los Estados Unidos. Dejó Inglaterra sólo una semana antes de que Lavoisier fuera ejecutado en Francia. Se instaló en Northumberland, Pennsylvania, donde descubrió el monóxido de carbono, fue considerado como candidato a la presidencia y desarrolló la causa del Unitarismo. Su casa y su laboratorio estaban protegidos. En 1874,

muchos químicos fueron a Northumberland a celebrar el centenario de su descubrimiento del oxígeno y a establecer las bases para la fundación de la Sociedad Americana de Química.

Estado natural, obtención, propiedades y aplicaciones

Los isótopos naturales del oxígeno están clasificados en la Tabla 11.1. Fíjate en que el porcentaje de abundancia varía según sus diferentes orígenes. La exactitud de la masa atómica del elemento está algo limitado por esta variación, pero sin embargo, la masa atómica del elemento sirvió como modelo de comparación para otros elementos hasta 1961, cuando la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC)[1] adoptó el carbono 14 como nuevo modelo.

Tabla 11.1. Isótopos estables del oxígeno

Nombre	Símbolo	Masa, u.m.a.	Porcentaje de abundancia	Intervalo del % de abundancia
Oxígeno 16	$^{16}_{8}O$	15,994915	99,763	
Oxígeno 17	$^{17}_{8}O$	16,999134	0,037	0,035-0,041
Oxígeno 18	$^{18}_{8}O$	17,999160	0,200	0,188-0,209

El oxígeno es el elemento más abundante en la corteza terrestre y en sus océanos. La atmósfera tiene ahora aproximadamente el 21 por 100 de oxígeno, pero no siempre ha sido así. La atmósfera original de la Tierra recién formada contenía muy poco. Todo el oxígeno de la atmósfera actual es el resultado de la actividad biológica, es decir, de la acción fotosintética [representada en la Ecuación (11.1)] llevada a cabo por miembros del reino vegetal:



$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \xrightarrow{h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2(g) \qquad (11.1)$$

Es significativo que Priestley, por el reconocimiento de que las plantas verdes pueden restaurar la propiedad vital del aire, ya estaba sobre la idea básica del ciclo del oxígeno y de la fotosíntesis desde hace más de doscientos años. Casualmente, el oxígeno 18 puede ser utilizado como marcador para mostrar que los dos átomos del oxígeno diatómico, producto de la fotosíntesis, provienen del agua y no del dióxido de carbono. La reacción de la fotosíntesis tiene una variación de energía libre positiva, sin embargo, ha de ser impulsada por la energía solar.

Industrialmente, el oxígeno normalmente se prepara por separación del aire líquido mediante destilación fraccionada. Los puntos de ebullición del nitrógeno líquido y del oxígeno son respectivamente −195,8 y −183,0, por lo

---

[1] IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

que el nitrógeno se evapora primero, dejando casi todo el oxígeno (y algo de argón). El oxígeno, normalmente, se almacena y transporta como líquido. (¿Te has fijado alguna vez en los tanques de oxígeno líquido?)

En el laboratorio, el oxígeno comunmente se produce por descomposición del clorato de potasio, $KClO_3$, como muestra la Ecuación (11.2):



$$2KClO_3(s) \xrightarrow[MnO_2]{calor} 2KCl(s) + 3O_2(g) \quad (11.2)$$

Esta reacción se empleaba de forma rutinaria en las prácticas de laboratorio del primer año de química, pero las denuncias de explosiones aisladas forzaron a que se eliminara. Ha de tenerse gran cuidado al preparar el oxígeno de esta manera. Un método más seguro es oxidar una solución diluida de peróxido de hidrógeno con permanganato de potasio en una solución ácida como se muestra en la Ecuación (11.3):



$$5H_2O_2(aq) + 2MnO_4^-(aq) + 6H^+(aq) \longrightarrow 5O_2(g) + 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(l) \quad (11.3)$$

El oxígeno, evidentemente, es un excelente agente oxidante. (Se da un tratamiento cuantitativo de los agentes oxidantes y reductores, y de las reacciones redox en el próximo capítulo, y llegará a ser un elemento de nuestra red de ideas.) Lo que para cualquier persona es una combustión ordinaria, para un químico es una oxidación. Una de las reacciones más comunes de combustión-oxidación es la de los hidrocarburos, como por ejemplo, los que se encuentran en el gas natural, el petróleo y la gasolina. Los productos de una oxidación completa o combustión de un hidrocarburo son dióxido de carbono y vapor de agua como se muestra en la Ecuación (11.4) para el hexano, un componente de la gasolina.



$$C_6H_{14}(l) + \tfrac{19}{2}O_2(g) \xrightarrow{\text{descarga eléctrica}} 6CO_2(g) + 7H_2O(l) \quad (11.4)$$

Durante mucho tiempo se asumió que si se podía obtener una combustión completa de los combustibles fósiles, la contaminación atmosférica sería algo del pasado. Más recientemente, sin embargo, el dióxido de carbono se ha considerado una de las causas del efecto invernadero ya mencionado en el capítulo anterior. Los detalles de este efecto y sus posibles consecuencias ambientales se pueden encontrar en la Sección 11.6.

El oxígeno es uno de los productos químicos industriales más importantes. Se utiliza en el *proceso básico de oxígeno* (BOP) para convertir lingotes de hierro en acero oxidando varias impurezas de silicio, manganeso, fósforo y azufre. (El hierro obtenido directamente de fundiciones solía ser moldeado en largos moldes llamados lingotes.) También se utiliza para realizar una gran variedad de procesos orgánicos, en la respiración asistida o como combustible en cohetes a propulsión, y en sopletes de metano-oxígeno, oxihidrógeno y oxiacetileno. El soplete de metano-oxígeno [Ecuación (11.5)] normalmente se utiliza para fundir los cristales de borosilicato que se usan en los laboratorios

científicos, mientras que los sopletes de oxihidrógeno son de temperatura más elevada y se utilizan para cortar y soldar varios metales. El soplete de oxiacetileno [Ecuación (11.6)] alcanza temperaturas aún más elevadas y se utiliza en la construcción.



$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) \tag{11.5}$$



$$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(g) \tag{11.6}$$

11.2. AGUA Y SOLUCIONES ACUOSAS

Hasta aquí hemos incluido en la red de ideas interconectadas la ley periódica, el principio de singularidad, el efecto diagonal, el efecto del par inerte y la división metal-no metal (ver Figura 9.18). Ahora nos gustaría añadir un sexto componente, un conocimiento de la química acuosa ácido-base de los óxidos y sus correspondientes hidróxidos. Para hacer esto, primero deberemos hablar del agua y de las soluciones acuosas.

El agua es sin duda alguna el compuesto más importante del oxígeno, es decir, el óxido más importante. La comprensión de su estructura y de sus propiedades es fundamental para el entendimiento no sólo de la química, sino de toda la naturaleza. Cuando tengamos la tentación de pensar que la raza humana tiene un gran almacén de conocimientos sobre la naturaleza debemos recordar con humildad que hasta que los experimentos de Cavendish en torno a 1760 pusieron de manifiesto que el agua era un compuesto que contenía hidrógeno, todavía se creía que el agua (junto con el familiar fuego, tierra y aire) era uno de los cuatro elementos fundamentales que componían todas las sustancias (inanimadas).

Estructura de la molécula de agua

Aunque deberías estar familiarizado con la estructura de una molécula de agua por cursos anteriores, es tan esencial para el tema que sigue, que la vamos a revisar brevemente aquí. La Figura 11.1 muestra la estructura de Lewis, la geometría deducida por la teoría de la repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR), y la representación del agua por la teoría de enlace de valencia (VBT). Los seis electrones del átomo de oxígeno, junto con los dos electrones de los átomos de hidrógeno se organizan para dar la familiar estructura de Lewis de la Figura 11.1*a* donde el oxígeno ha conseguido un octete de electrones.

Todos sabemos que el agua es una molécula angular. (¿Desde hace cuánto tiempo crees que se sabe esto? ¡La respuesta es desde hace sólo setenta y cinco años!) ¿Cómo nos dimos cuenta de esta estructura angular? No podemos usar la estructura de Lewis porque sólo tiene en cuenta los electrones y racionaliza una fórmula particular, pero no predice su forma. Normalmente se establece una estimación rápida y fiable de la geometría molecular utilizando la teoría VSEPR. Los cuatro pares de electrones (dos enlazantes y los otros dos no

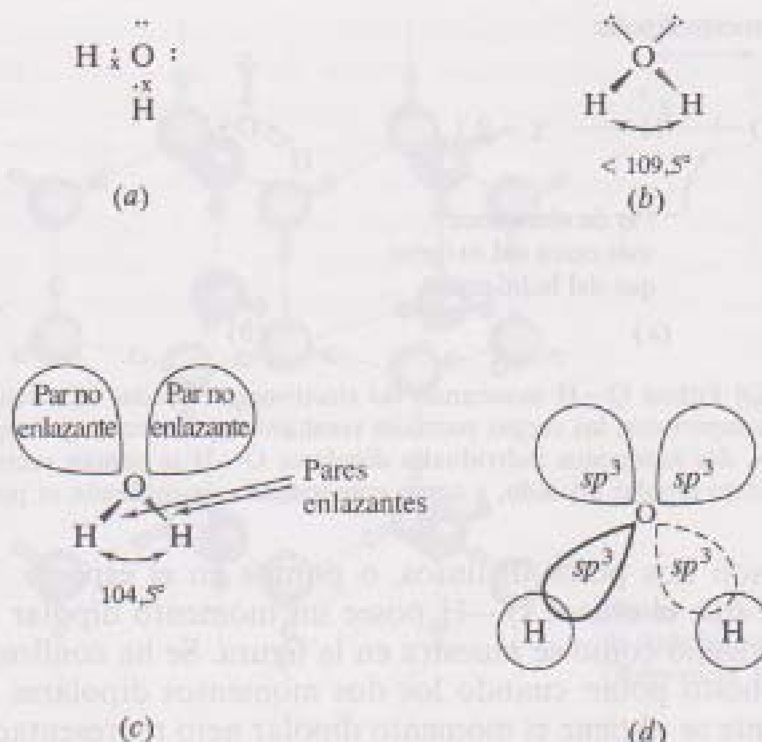


Figura 11.1. Representaciones de los enlaces de una molécula de agua. (*a*) La estructura de Lewis que muestra un octete de electrones alrededor del átomo de oxígeno. (*b*) Representación según la teoría de VSEPR con cuatro pares de electrones alrededor del oxígeno ordenados tetraédricamente para minimizar las repulsiones electrón-electrón. (*c*) Los pares no enlazantes se repelen y obligan a los pares enlazantes a comprimir el ángulo H—O—H de 109,5 a 104,5°. (*d*) La representación de la teoría de enlace de valencia muestra cuatro orbitales sp^3 alrededor del oxígeno. Dos de éstos contienen los pares de electrones no enlazantes, mientras que los otros dos contienen pares enlazantes.

enlazantes) se sitúan en un tetraedro para minimizar las repulsiones electrón-electrón como se muestra en la Figura 11.1*b*. El ángulo básico del tetraedro de 109,5° se comprime ligeramente debido a la presencia de los dos pares no enlazantes, así que el ángulo H—O—H del agua es algo menor de 109,5°. Remarcamos que los pares no enlazantes, que sólo están atraídos por un núcleo, tienden a repelerse y ocupar más volumen que los pares enlazantes, que están atraídos tanto por los núcleos del hidrógeno como por el del oxígeno. La organización resultante con un ángulo de enlace H—O—H experimental de 104,5° se muestra en la Figura 11.1*c*.

En una aproximación de la teoría de enlace de valencia (VBT), la Figura 11.1*d* muestra el resultado del solapamiento de los orbitales de valencia de los átomos constituyentes de la estructura. Aquí tanto el orbital 2*s* como los tres 2*p* del oxígeno sufren una hibridación para formar cuatro orbitales híbridos sp^3. Dos de estos híbridos contienen dos pares de electrones sin compartir, y dos contienen a los electrones enlazantes que forman los enlaces con los átomos de hidrógeno. Los dos pares de electrones sin compartir ocupan de nuevo más espacio que los pares enlazantes resultando un ángulo de enlace H—O—H de 104,5°.

El agua es un compuesto polar. Como la electronegatividad del oxígeno es mayor que la del hidrógeno, cada enlace O—H es covalente polar; es decir, el par de electrones es compartido por los dos átomos, aunque no con la misma intensidad. El par de electrones está más cerca del oxígeno, resultando una carga parcial negativa (δ^-) en el átomo de oxígeno, y la correspondiente carga parcial positiva (δ^+) en el átomo de hidrógeno como se muestra en la Figura 11.2*a*. Recuerda que la polaridad resultante de un enlace se representa por una flecha apuntando hacia el átomo más electronegativo. Se dice que dicho enlace posee un momento dipolar donde los centros de carga positiva

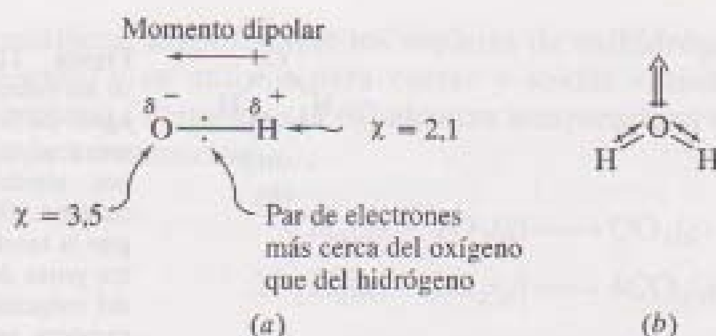


Figura 11.2. (*a*) Enlace O—H mostrando las electronegatividades relativas, la posición del par de electrones compartidos, las cargas parciales resultantes, y el vector que representa el momento dipolar. (*b*) Los dos momentos individuales dipolares O—H se suman vectorialmente para producir un momento dipolar no nulo, y como consecuencia, la molécula es polar.

y negativa son dos polos distintos, o puntos en el espacio. De acuerdo con esto, se dice que el enlace O—H posee un momento dipolar dirigido hacia el átomo de oxígeno como se muestra en la figura. Se ha confirmado que el agua es un compuesto polar: cuando los dos momentos dipolares O—H se suman vectorialmente se obtiene el momento dipolar neto representado por una doble flecha mostrada en la Figura 11.2*b*. Si la molécula hubiera sido lineal, los dos momentos dipolares se habrían anulado el uno al otro, el momento dipolar neto habría sido cero, y la molécula sería apolar.

Hielo y agua líquida

¿Qué ocurre cuando un gran conjunto (como el número de Avogadro) de moléculas de agua se presentan en fase sólida, líquida o gaseosa? Para responder a esta pregunta comenzaremos considerando la estructura del hielo, mostrada en la Figura 11.3. Cada molécula de agua en el hielo está unida con el resto mediante enlaces de hidrógeno (dibujados como líneas discontinuas). Ahora vamos a recordar de nuevo una materia que en la mayoría de los cursos introductorios a la química se omite. Recuerda que las fuerzas intermoleculares entre moléculas polares se llaman fuerzas dipolo-dipolo. Si la molécula polar tiene un enlace covalente entre el átomo de hidrógeno y un átomo electronegativo como el flúor, oxígeno, nitrógeno e incluso cloro, las fuerzas dipolo-dipolo sobre dichas moléculas son lo suficientemente fuertes para ser designadas con un nombre especial: *enlaces de hidrógeno*. Dado un conjunto de moléculas que contienen enlaces H—X, la intensidad del enlace intermolecular de hidrógeno entre ellos es mayor cuando X es flúor (F), y disminuye en el siguiente orden F, O, N hasta el Cl. Para recordar este orden, hay una regla nemotécnica conocida como la «regla FONCl (se pronuncia foncul)» y se define como sigue: los enlaces de hidrógeno aparecen entre moléculas que contienen enlaces H—X (donde X = F, O, N y Cl) y su intensidad disminuye del F al O, N y por último al Cl.

Fíjate en que la combinación de la estructura angular de cada molécula de agua y de la naturaleza lineal, o casi lineal, de los enlaces de hidrógeno,

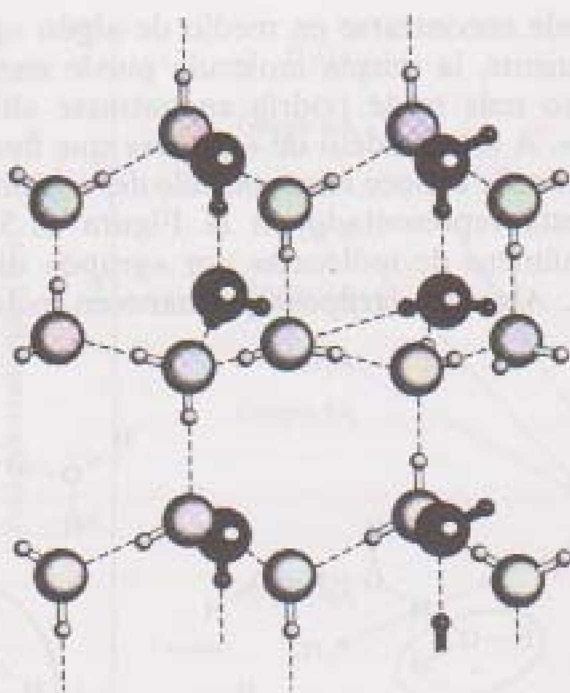


Figura 11.3. La estructura del hielo. Enlaces de hidrógeno dibujados con líneas discontinuas. [Referencia 14.]

H---X—H (en el caso del agua X = O), nos lleva a una estructura del hielo caracterizada por unas cavidades hexagonales bastante grandes. La forma de los copos de nieve, ejemplo mostrado en la Figura 11.4, refleja la simetría hexagonal a nivel molecular. Cuando el hielo se derrite, algunas moléculas de agua se separan de la estructura del hielo y rellenan las cavidades hexagonales, lo que conlleva un aumento de densidad (en el punto de fusión) del agua líquida frente al hielo. Este incremento de la densidad en la fusión es muy inusual. (También deberías recordar que esta diferencia de densidad implica una inusual pendiente negativa para la línea de equilibrio sólido-líquido en el diagrama de fases del agua y, no accidentalmente, aumenta la popularidad de algunos deportes como el patinaje artístico, el hockey, y la pesca en hielo.)

El agua líquida se dibuja como una mezcla de moléculas donde hay: 1) «grupos»[2] de moléculas unidas por enlace de hidrógeno como en el hielo, y 2) moléculas libres o no unidas por enlace de hidrógeno. En un momento



Figura 11.4. La familiar forma hexagonal de un copo de nieve refleja la estructura del hielo a nivel molecular. (*Richard B. Hait/ Photo Researchers.*)

[2] «Grupo»: traducción que se asigna a la palabra inglesa *cluster*.

dado, una molécula puede encontrarse en medio de algún «grupo», mientras que en el momento siguiente, la misma molécula puede encontrarse en otro «grupo» distinto. Incluso más tarde podría encontrarse «libre», sin formar parte de ningún «grupo». A este modelo de «grupos» que fluctúan de un sitio a otro del líquido, a veces se le conoce como *modelo del racimo grupo fluctuante del agua líquida*, que está representado en la Figura 11.5. El número de «grupos», así como el número de moléculas por «grupo» disminuye cuando la temperatura aumenta. Algunos «grupos» permanecen incluso en la fase de vapor del agua.

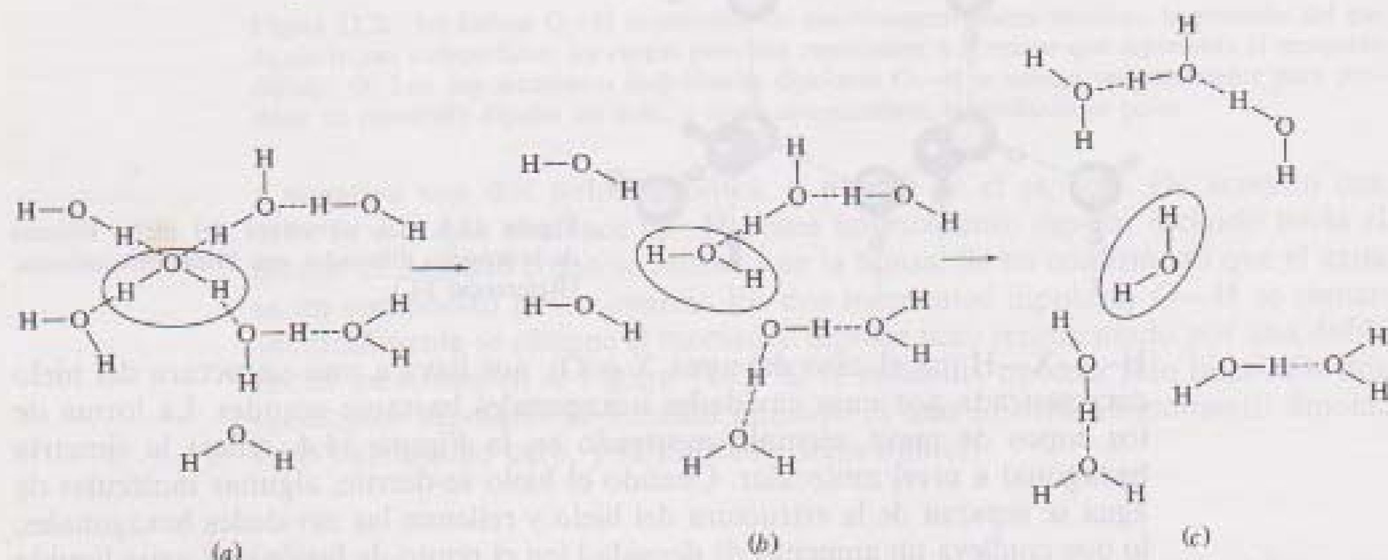


Figura 11.5. Modelo del grupo fluctuante del agua líquida. Una molécula dada (señalada) está (*a*) en el medio de un grupo en el tiempo t_1, (*b*) en el borde de otro grupo distinto en un tiempo t_2 y (*c*) libre en el tiempo t_3. Estas moléculas de agua se muestran relativamente estacionarias en el espacio entre un momento y otro. En realidad, cada una se movería (traslación y rotación) más de lo que se muestra aquí.

Los enlaces de hidrógeno son las fuerzas intermoleculares más fuertes. Es necesaria más energía para romper estos enlaces que para hacerlo en otros tipos de fuerzas intermoleculares, y de ahí que el agua tenga un calor de fusión, calor de evaporización y una capacidad calorífica inusualmente alta. Además ya deberías estar familiarizado con el acusado efecto de los enlaces de hidrógeno en los puntos de ebullición de varios hidruros mostrados en la Figura 11.6. Los puntos de ebullición inusualmente altos del agua, amoníaco, y del fluoruro de hidrógeno se deben a la presencia de los enlaces de hidrógeno que necesitan romperse para convertir el líquido en gas. Fíjate en que el punto de ebullición del HCl es también ligeramente más alto, hecho por el que el Cl se incluye en la regla del FONCl.

Solubilidad de las sustancias en agua

¿Por qué Priestley tuvo éxito en la obtención de gases que no habían encontrado aquellos que le habían precedido? Recuerda de la primera sección del capítulo que sólo el aire común, dióxido de carbono, y el hidrógeno se co-

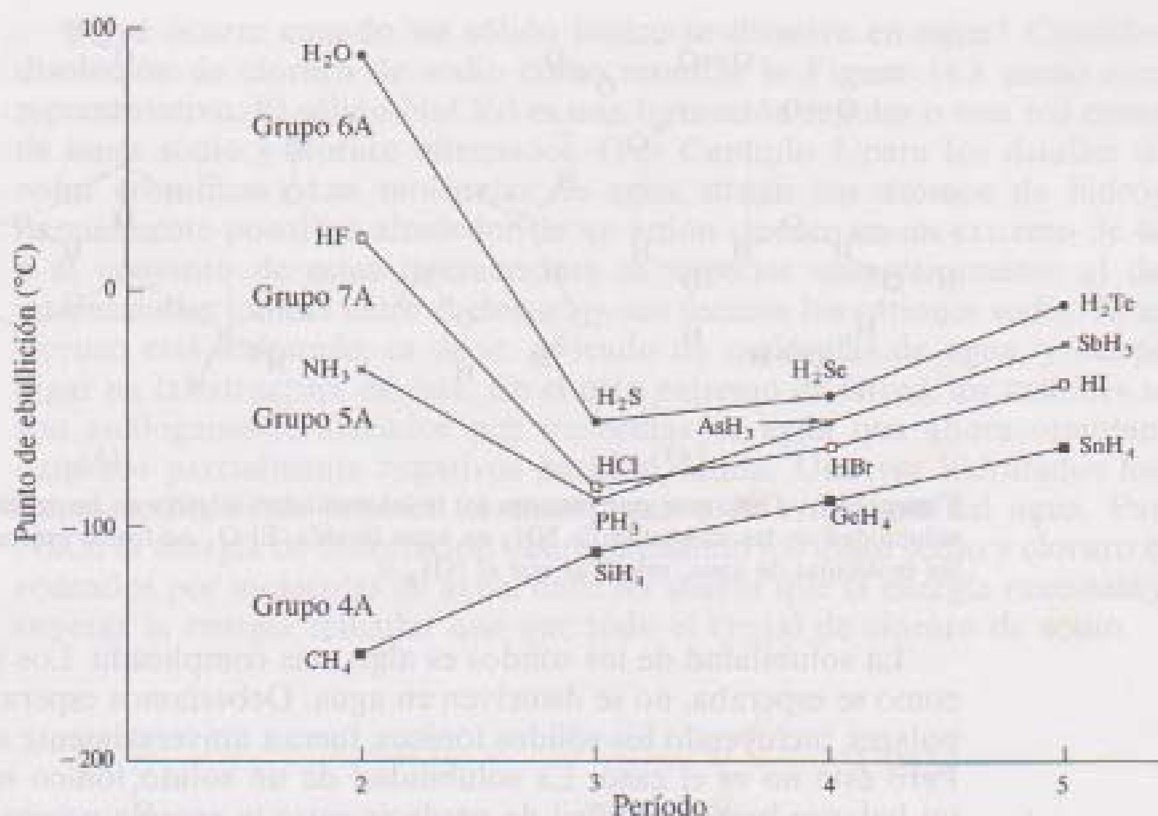


Figura 11.6. Puntos de ebullición de los hidruros de los elementos de los Grupos 4A, 5A, 6A y 7A. Nota que los puntos de ebullición del HF, H_2O, NH_3 y HCl son más elevados de lo esperado basándonos en su peso molecular.

nocían antes de que Priestley comenzara su trabajo. Por otro lado, él pudo generar, recoger y caracterizar un número de gases (NH_3, HCl, H_2S, NO_2 y SO_2 entre otros) que, como se vio posteriormente, eran solubles en agua pero insolubles en el mercurio líquido que Priestley utilizaba muy a menudo. Esto nos lleva a considerar la cuestión de por qué el agua es tan buen disolvente para tantas sustancias y cómo racionalizar las solubilidades en agua de diferentes solutos.

La regla general para predecir la solubilidad de distintos solutos covalentes es la familiar «semejante disuelve a semejante». Los solutos polares se disuelven en disolventes polares (como el agua), y los solutos apolares se disuelven en disolventes apolares, pero los polares no se disuelven en apolares y viceversa. ¿Cuál es el porqué de ésto? (Vimos un avance en el capítulo anterior cuando hablamos sobre la deuterización de varios compuestos.) Los enlaces de hidrógeno son fuerzas intermoleculares fuertes, y las moléculas de agua se asocian entre ellas y excluyen a las moléculas de soluto, a no ser que dicho soluto pueda formar enlaces de hidrógeno o fuertes fuerzas dipolo-dipolo con las moléculas de agua. Esta situación se ha ejemplificado utilizando oxígeno y amoníaco en la Figura 11.7. En la Figura 11.7*a* las moléculas apolares del oxígeno no pueden formar enlaces de hidrógeno con las moléculas polares de agua, quienes se asocian entre sí mediante enlaces de hidrógeno. Las moléculas de oxígeno son excluidas, y por eso el gas es insoluble. En la Figura 11.7*b*, las moléculas polares de amoníaco (deberías poder verificar la estructura del NH_3) son capaces de participar en los enlaces de hidrógeno con el agua. Debido a esto, el amoníaco se introduce en la estructura del agua, y por eso es soluble.

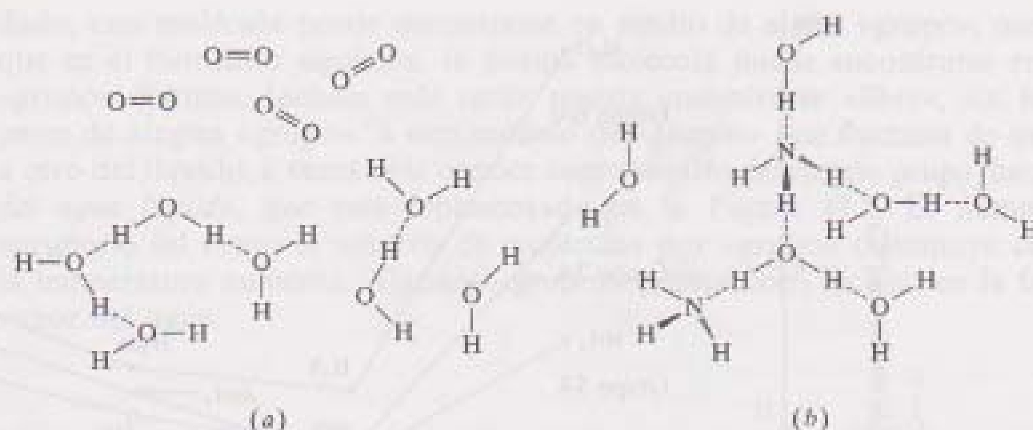


Figura 11.7. Diagrama que muestra (*a*) la insolubilidad relativa de las moléculas de O_2 y (*b*) la solubilidad de las moléculas de NH_3 en agua líquida. El O_2 no forma enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua, mientras que el NH_3 sí.

La solubilidad de los sólidos es algo más complicada. Los sólidos apolares, como se esperaba, no se disuelven en agua. Deberíamos esperar que los sólidos polares, incluyendo los sólidos iónicos, fueran universalmente solubles en agua. Pero éste no es el caso. La solubilidad de un soluto iónico se determina por un balance bastante difícil de predecir entre la energía necesaria para romper la red de los iones en el sólido (energía reticular) y la energía liberada cuando los iones se asocian, o se hidratan, por las moléculas de agua (energía de hidratación). Mientras que ambas energías dependen de la densidad de carga (ver Capítulo 8, pág. 234, y el Capítulo 9, pág. 270), el balance entre ellas es muy sensible, y sus detalles son más propios de la físico-química que de la química inorgánica. Es importante, sin embargo, tener alguna noción de qué sólidos son solubles en agua y cuáles no. La Tabla 11.2 proporciona una pequeña guía para memorizar.

Tabla 11.2. Algunas reglas generales de solubilidad en agua para solutos iónicos comunes.

1. Todos los hidróxidos del Grupo 1A (metales alcalinos) son solubles (LiOH, NaOH, KOH, RbOH y CsOH). De los hidróxidos del Grupo 2A (metales alcalinotérreos), sólo es soluble el hidróxido de bario [$Ba(OH)_2$]. El hidróxido de calcio es ligeramente soluble [$Ca(OH)_2$]. El resto de los hidróxidos son insolubles.
2. La mayoría de los compuestos que contienen cloruros (Cl^-), bromuros (Br^-) o yoduros (I^-) son solubles. La excepción son aquellos que contienen iones Ag^+, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}.
3. La mayoría de los sulfatos son solubles. El sulfato de calcio ($CaSO_4$) y sulfato de plata (Ag_2SO_4) son ligeramente solubles. El sulfato de bario ($BaSO_4$), sulfato de mercurio(II) ($HgSO_4$) y sulfato de plomo(II) ($PbSO_4$) son insolubles.
4. Todos los compuestos que contienen nitratos (NO_3^-), cloratos (ClO_3^-) y percloratos (ClO_4^-) son solubles.
5. Todos los carbonatos (CO_3^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}), sulfuros (S^{2-}) y sulfitos (SO_3^{2-}) son insolubles, excepto los de amonio (NH_4^+) y metales alcalinos.
6. Todos los compuestos de amonio (NH_4^+) son solubles.
7. Todos los compuestos de metales alcalinos son solubles.

Fuente: R. Chang, *Química general*, 3.ª ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1988, pág. 456.

¿Qué ocurre cuando un sólido iónico se disuelve en agua? Considera la disolución de cloruro de sodio como muestra la Figura 11.8 como ejemplo representativo. El sólido NaCl(*s*) es una formación regular o una red cristalina de iones sodio y cloruro alternados. (Ver Capítulo 7 para los detalles de las redes cristalinas.) Las moléculas de agua sitúan sus átomos de hidrógeno parcialmente positivos alrededor de un anión cloruro en un extremo de la red y el conjunto de estas interacciones es superior energéticamente al de las interacciones iónicas entre el cloruro y sus vecinos los cationes sodio. El anión cloruro está *hidratado*, es decir, rodeado de moléculas de agua, y ocupa un lugar en la estructura de ésta. En el otro extremo de la red, los cationes sodio son análogamente atacados por moléculas de agua que ahora orientan sus oxígenos parcialmente negativos hacia el catión. Una vez hidratados los cationes sodio, éstos también se incorporan a la estructura del agua. Para el NaCl, la energía de hidratación liberada cuando los iones sodio y cloruro están rodeados por moléculas de agua, debe ser mayor que la energía necesaria para superar la energía reticular que une todo el cristal de cloruro de sodio.

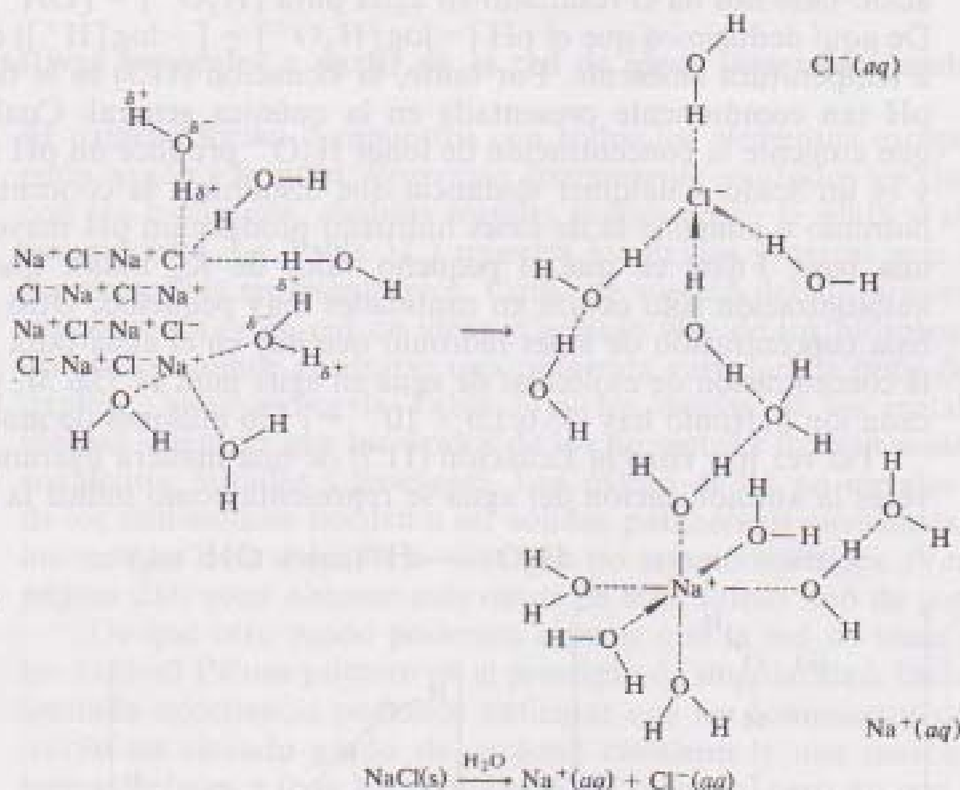
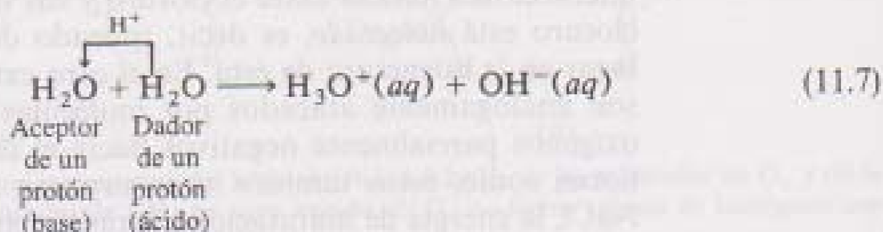


Figura 11.8. Interacción del agua con una sección de una red cristalina de cloruro de sodio. Los cationes y los aniones se separan de la red y se incorporan a la estructura del agua. Los iones hidratados sodio y cloruro se representan respectivamente como $Na^+(aq)$ y $Cl^-(aq)$.

Autoionización del agua

Antes de abandonar el tema de las propiedades del agua y de las soluciones acuosas, deberíamos hablar sobre su autoionización. Recuerda la definición de

Brønsted-Lowry de ácidos y bases en términos de dadores y aceptores de protones respectivamente. El agua es una sustancia anfótera; es decir, puede actuar indistintamente como ácido o base como se muestra en la Ecuación (11.7). Fíjate que el agua puede actuar de ambas maneras: como dador de un protón (ácido) o como aceptor de un protón (base). De la forma en que se muestra en la Figura 11.9, los iones hidronio (H_3O^+) e hidroxilo (OH^-) resultantes están hidratados de un modo similar al de los iones sodio y cloruro:



$$H_2O + H_2O \longrightarrow H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \qquad (11.7)$$

La Ecuación (11.7) tiene una constante de equilibrio (a menudo llamada K_w) de aproximadamente $1{,}0 \times 10^{-14}$ (a 298 K), y un simple cálculo de equilibrio ácido-base nos da el resultado en agua pura $[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$. De aquí deducimos que el pH ($-\log[H_3O^+] = [-\log[H^+]]$) del agua es siete a temperatura ambiente. Por tanto, la Ecuación (11.7) es la base de la escala pH tan comúnmente presentada en la química general. Cualquier sustancia que aumente la concentración de iones H_3O^+ produce un pH menor que siete y es un ácido. Cualquier sustancia que disminuya la concentración de iones hidronio o aumente la de iones hidroxilo produce un pH mayor que siete y es una base. Fíjate en que el pequeño valor de K_w indica que el proceso de autoionización sólo ocurre en cantidades muy pequeñas. Otro modo de ver la baja concentración de iones hidronio que hay en el agua pura es observar que la concentración de moléculas de agua en agua pura es 55,6 *M*, y de ahí que por cada ion hidronio hay ($55{,}6/1{,}0 \times 10^{-7} =$) 556 millones de moléculas de agua.

Tal vez has visto la Ecuación (11.7) de una manera ligeramente distinta. A veces la autoionización del agua se representa como indica la Ecuación (11.8)



$$H_2O \longrightarrow H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad (11.8)$$

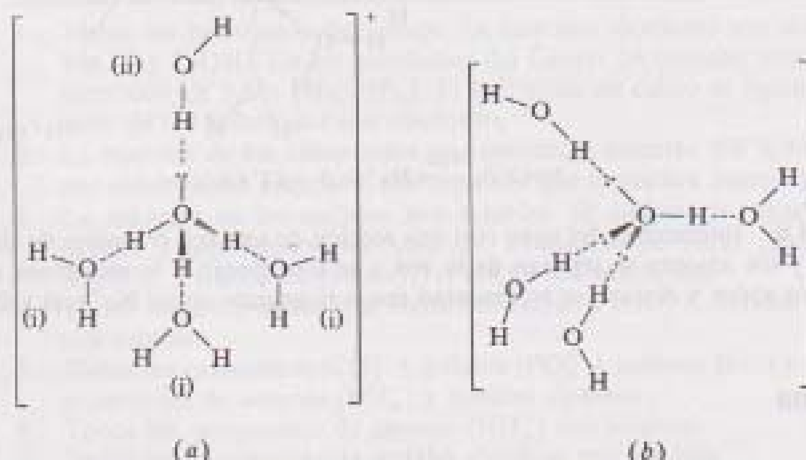


Figura 11.9. Iones hidratados (*a*) hidronio (H_3O^+) y (*b*) hidroxilo (OH^-). Las moléculas etiquetadas como (i) a veces se pueden aislar con un ion hidronio para formar cationes de fórmula $H_9O_4^+$.

Esto es una simplificación de lo que ocurre realmente en la solución. Fíjate en que el ion hidrógeno o protón no existe libre en disolución acuosa. Hablamos de las razones de esto cuando consideramos los hidruros covalentes en el Capítulo 10. La densidad de carga de un protón libre (y por tanto su poder de polarización) es tan grande que inmediatamente forma un enlace covalente con cualquier otro que esté presente, en este caso con las moléculas de agua. El resultado es el ion H_3O^+ o alguno aún más complejo. De las soluciones de ácidos fuertes como HBr o el $HClO_4$, se han aislado los cationes $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ y $H_9O_4^+$. Estos corresponden a entre 1 y 3 moléculas de agua del tipo etiquetado como (i) en la Figura 11.9*a* que se aislan con el ion hidronio. Muy a menudo usaremos H_3O^+ para representar las especies ácidas en solución acuosa, pero es más importante darse cuenta que incluso así es más que una sobresimplificación.

11.3. EL CARACTER ACIDO-BASE DE OXIDOS E HIDROXIDOS EN SOLUCION ACUOSA

Oxidos: expectativas generales a partir de la red de ideas interrelacionadas

El oxígeno forma compuestos con todos los elementos excepto con el helio, neón, argón y kriptón. *Reacciona directamente* con todos los elementos excepto con los halógenos, algunos metales nobles como la plata y el oro y con los gases nobles. La Tabla 11.3 muestra los óxidos binarios más importantes de los elementos representativos. Como se supone debido a nuestras anteriores exposiciones de la red de ideas (Capítulo 9) y de los hidruros (Sección 10.5), no nos sorprende encontrar una tremenda variedad de tipos de enlaces en los óxidos. Como indica la Tabla 11.3, los óxidos de los metales son sólidos iónicos, mientras que los óxidos de los no metales forman moléculas discretas, covalentes, líquidas y gasesosas. Los óxidos de los no metales más pesados y de los semimetales tienden a ser sólidos poliméricos covalentes. Los óxidos de los metales de transición a veces son no estequiométricos. (Ver el Capítulo 7, página 216, para obtener más datos de este último tipo de compuestos.)

¿De qué otro modo podemos esperar que la red de ideas sea aplicable a los óxidos? Piensa primero en el principio de singularidad. Incluso con nuestra limitada experiencia podemos anticipar que los compuestos de oxígeno mostrarán un elevado grado de carácter covalente y una marcada tendencia a formar enlaces π (con los orbitales *p* del oxígeno, pero no con los *d*). Sobre la base del efecto del par inerte, suponemos que los elementos más pesados de los Grupos 3A, 4A, 5A y 6A tenderán a formar óxidos con un estado de oxidación inferior en dos unidades al número de grupo. Finalmente, no nos sorprenderá encontrar esa variedad en las propiedades de los óxidos, como muestra la Tabla 11.3 ni que las propiedades ácido-base de los óxidos en solución acuosa, estén muy relacionadas con la posición respecto a la división metal-no metal. La mayor parte de los detalles sobre los óxidos se discuten en los temas de los elementos representativos de cada grupo que encontrarás en los Capítulos del 12 al 19.

Tabla 11.3. Clasificación de los óxidos binarios

División metal/no metal

Oxidos discretos moleculares, gases y líquidos

						H_2O	—
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO CO_2	N_2O, NO NO_2		OF_2	—
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_3 P_2O_5	SO_2 SO_3	Cl_2O ClO_2 Cl_2O_7	—
K_2O	CaO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_3 As_2O_5	SeO_2 SeO_3	Br_2O	—
Rb_2O	SrO	In_2O_3	SnO SnO_2	Sb_2O_3 Sb_2O_5	TeO_2 TeO_3	I_2O_5	XeO_3
Cs_2O	BaO	Tl_2O_3 Tl_2O	PbO PbO_2	Bi_2O_5	PoO_2		

Oxidos iónicos sólidos

Oxidos poliméricos covalentes sólidos

Oxidos en solución acuosa (ácidos y básicos)

Uno de los aspectos más importantes de la química de los óxidos son sus propiedades ácido-base. Muchos óxidos son compuestos de carácter ácido o básico formados al eliminar el agua del correspondiente ácido o base. Comparando las Tablas 11.3 y 11.4, observamos que los óxidos iónicos normalmente son básicos, mientras que los óxidos covalentes normalmente son ácidos. Algunos óxidos de semimetales son anfóteros, capaces de actuar como ácido o como base, dependiendo de las circunstancias. De acuerdo con esto, si pensamos en los óxidos de un período determinado, por ejemplo el tercero, encontramos una progresión ordenada de las características ácido-base como se muestra a continuación:

$$\underset{\text{Básico}}{Na_2O \quad MgO} \longrightarrow \underset{\text{Anfótero}}{Al_2O_3} \longrightarrow \underset{\text{Acido}}{SiO_2 \quad P_2O_5 \quad SO_3 \quad Cl_2O_7}$$

Los óxidos iónicos se caracterizan por la presencia del ion óxido, O^{2-}, que como el ion H^+, no puede existir libre en disoluciones acuosas. La reacción entre el ion óxido y la molécula de agua la podemos ver en la Ecuación (11.9):

$$:\ddot{\underset{..}{O}}:^{2-} + \overset{\delta+}{H} \{ \overset{\delta-}{O} \diagdown \overset{\delta+}{H} \longrightarrow 2\,:\ddot{\underset{..}{O}} - H^- \qquad (11.9)$$

Tabla 11.4. Oxidos básicos, anfóteros y ácidos

División metal/no metal

Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_3 N_2O_5	—	OF_2
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_3 P_2O_5	SO_2 SO_3	Cl_2O_7
K_2O	CaO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_3 As_2O_5	SeO_2 SeO_3	Br_2O
Rb_2O	SrO	In_2O_3	SnO_2	Sb_2O_5	TeO_3	I_2O_5
Cs_2O	BaO	Tl_2O_3	PbO_2	Bi_2O_5		

Oxidos básicos — Oxidos anfóteros — Oxidos ácidos

Fíjate en que el óxido con carga -2 ataca y forma un enlace con el átomo de hidrógeno, parcialmente positivo, de la molécula de agua. La consiguiente ruptura (representada por ⁝ en el enlace) del enlace O—H produce dos iones hidroxilo. La constante de equilibrio de la Ecuación (11.9) es superior a 10^{22}, por eso la reacción se desplaza a la derecha. Tomando como ejemplo el óxido de sodio, la reacción completa de un óxido iónico con el agua se representa en la Ecuación (11.10):



$$Na_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) \longrightarrow 2Na^+(aq) + 2OH^-(aq) \qquad (11.10)$$

Un modo de pensar en el proceso es como una secuencia desde el óxido metálico hasta el hidróxido metálico, el cual se disocia en iones hidroxilo e iones metálicos acuosos. Por consiguiente, el óxido de sodio que es un óxido básico, produce el hidróxido de sodio básico en disolución acuosa. La Tabla 11.5 muestra algunos de los óxidos básicos más comunes y sus bases correspondientes. Fíjate que cuanto mayor sea el grado del carácter iónico del óxido, más básico es. En la próxima sección veremos la naturaleza de los hidróxidos metálicos y estudiaremos por qué se disocian para producir cationes metálicos y aniones hidroxilo acuosos.

Los óxidos de los no metales reaccionan con el agua para producir los llamados oxiácidos u *oxoácidos*, que son ácidos que contienen al grupo NM—O—H, donde NM = no metal. Un óxido no metálico normalmente se caracteriza mejor por un enlace covalente polar que por un enlace iónico como en los óxidos de los metales. Como se representa generalmente en la Ecuación (11.11), un átomo de oxígeno parcialmente negativo de la molécula de agua atacará al átomo del no metal parcialmente positivo al mismo tiempo

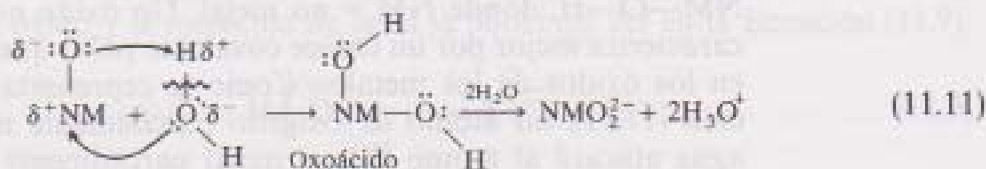
Tabla 11.5. Algunos óxidos básicos comunes y sus correspondientes bases

Aumento del carácter iónico y básico ↓			
	$Li_2O/LiOH$		
	$Na_2O/NaOH$	$MgO/Mg(OH)_2$	
	K_2O/KOH	$CaO/Ca(OH)_2$	
	$Rb_2O/RbOH$	$SrO/Sr(OH)_2$	$In_2O_3/In(OH)_3$
	$Cs_2O/CsOH$	$BaO/Ba(OH)_2$	$Tl_2O_3/Tl(OH)_3$
	← Aumento del carácter iónico y básico		

Tabla 11.6. Algunos óxidos comunes de los no metales y sus correspondientes oxoácidos

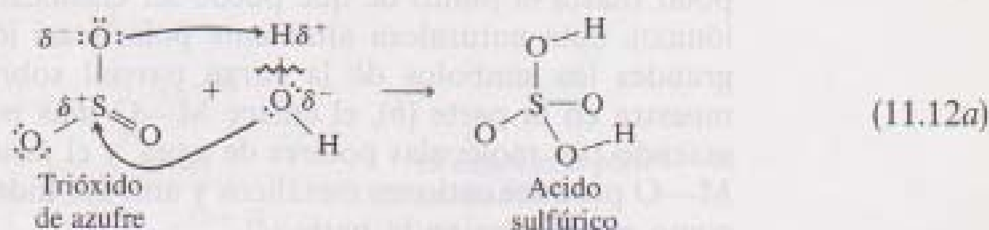
B_2O_3 $B(OH)_3$ o H_3BO_3 Acido bórico	CO_2 $CO(OH)_2$ o H_2CO_3 Acido carbónico	N_2O_3 $NO(OH)$ o HNO_2 Acido nitroso	
		N_2O_5 $NO_2(OH)$ o HNO_3 Acido nítrico	
	SiO_2 $Si(OH)_4$ o H_4SiO_4 Acido silícico	P_2O_3 $HPO(OH)_2$ o H_3PO_3 Acido fosforoso	SO_2 $SO(OH)_2$ o H_2SO_3 Acido sulfuroso
		P_2O_5 $PO(OH)_3$ o H_3PO_4 Acido fosfórico	SO_3 $SO_2(OH)_2$ o H_2SO_4 Acido sulfúrico

que el oxígeno del óxido es atraído por uno de los átomos de hidrógeno del agua. La ruptura del enlace O—H del agua producirá un oxoácido que, como explicaremos brevemente, se disocian para producir los correspondientes aniones e iones hidronio acuosos:

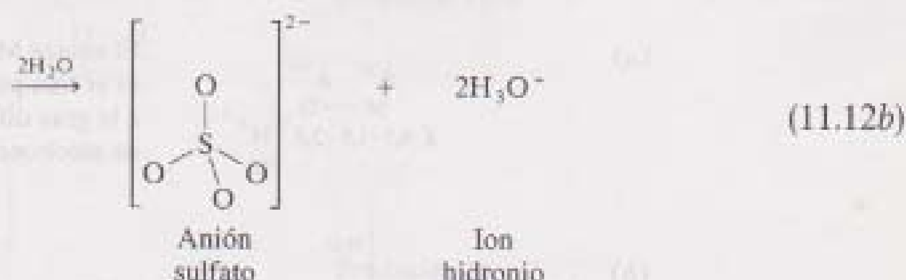


(11.11)

Las Ecuaciones (11.12) son un ejemplo específico, que comienzan con el óxido no metálico trióxido de azufre que produce el oxoácido ácido sulfúrico que, a continuación, se disocia en iones sulfato e hidronio. En este caso el trióxido de azufre es el óxido ácido del ácido sulfúrico. La Tabla 11.6 recoge algunos de los óxidos ácidos más comunes y sus correspondientes oxoácidos.

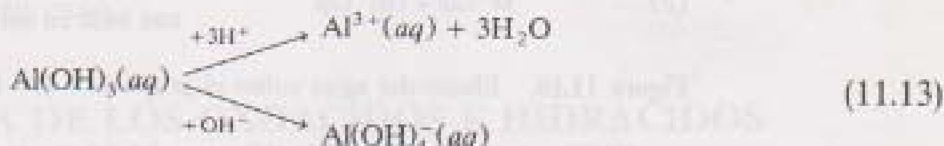


(11.12*a*)



(11.12*b*)

Los óxidos anfóteros son a menudo óxidos de semimetales. Mientras que los propios óxidos a menudo son insolubles en agua, los correspondientes hidróxidos pueden actuar tanto de ácido como de base. El hidróxido de aluminio expuesto en la Ecuación (11.13) es un ejemplo. Fíjate en que actúa tanto de base (cuando reacciona con los iones hidrógeno) como de ácido (cuando reacciona con los iones hidroxilo). Se ampliará mas sobre la naturaleza de estas sustancias anfóteras en los capítulos de los grupos correspondientes.



(11.13)

El carácter ácido-base de los óxidos en soluciones acuosas es una importante propiedad. En lo próximos capítulos se nombrarán estas propiedades para los elementos de un grupo dado.

El grupo E—O—H en solución acuosa

Como se explicó anteriormente, tanto los óxidos metálicos como los no metálicos reaccionan con el agua para producir compuestos con el grupo E—O—H. Si E es un metal (M), el grupo actúa como base, liberando iones hidroxilo en la disolución, mientras que si E es un no metal (NM), se liberan iones hidronio. ¿A qué se debe esta diferencia? ¿Cómo determina la naturaleza del átomo E si el grupo será ácido, básico o anfótero? Para

ver esto, necesitamos mirar cuidadosamente las electronegatividades relativas del grupo.

Si E es un metal, las electronegatividades relativas se ven en la Figura 11.10. La parte (*a*) de la figura muestra que la mayor diferencia de electronegatividad se da entre el metal y el oxígeno, haciendo el enlace M—O más polar (hasta el punto de que puede ser clasificado como enlace predominante iónico). Esta naturaleza altamente polar (casi iónica) se indica haciendo más grandes los símbolos de la carga parcial sobre el enlace M—O. Como se muestra en la parte (*b*), el enlace M—O más polar es más susceptible de ser atacado por moléculas polares de agua, y el resultado de la ruptura del enlace M—O produce cationes metálicos y aniones hidroxilo acuosos en la disolución como se muestra en la parte (*c*).

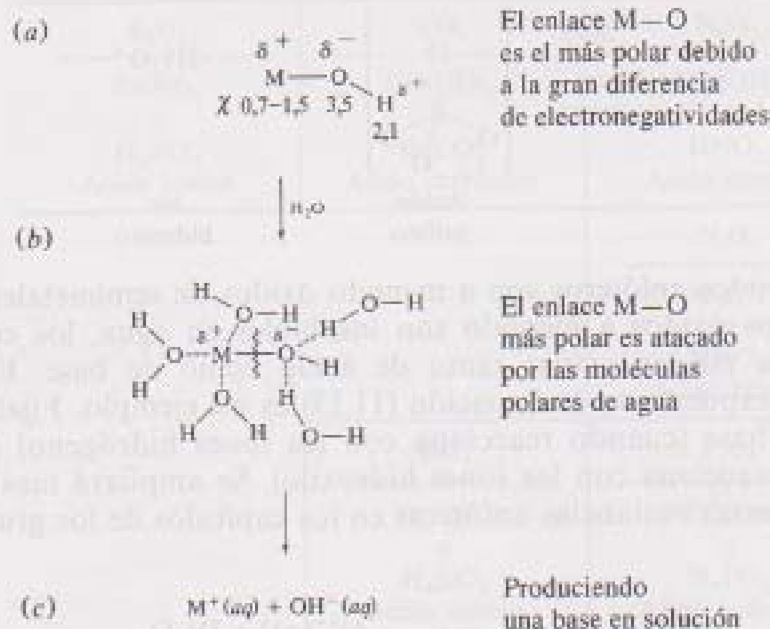


Figura 11.10. Efecto del agua sobre el grupo M—O—H.

Si E es un no metal, la Figura 11.11 muestra que ahora el enlace O—H es el más polar y es atacado por las moléculas de agua preferentemente, resultando oxoaniones e iones hidronio en las disoluciones.

Si E es un semimetal, los dos enlaces del grupo E—O—H son aproximadamente de la misma polaridad, y cualquiera de los dos se puede romper dependiendo de las circunstancias. En este caso el grupo es anfótero.

Adiciones a la red de ideas interrelacionadas

La Figura 9.18 representa un resumen de los cinco componentes de la red de ideas interrelacionadas desarrolladas en ese capítulo para iniciar la comprensión de la tabla periódica. El carácter ácido-base de los óxidos metálicos y no metalicos y sus correspondientes hidróxidos es de tal importancia que

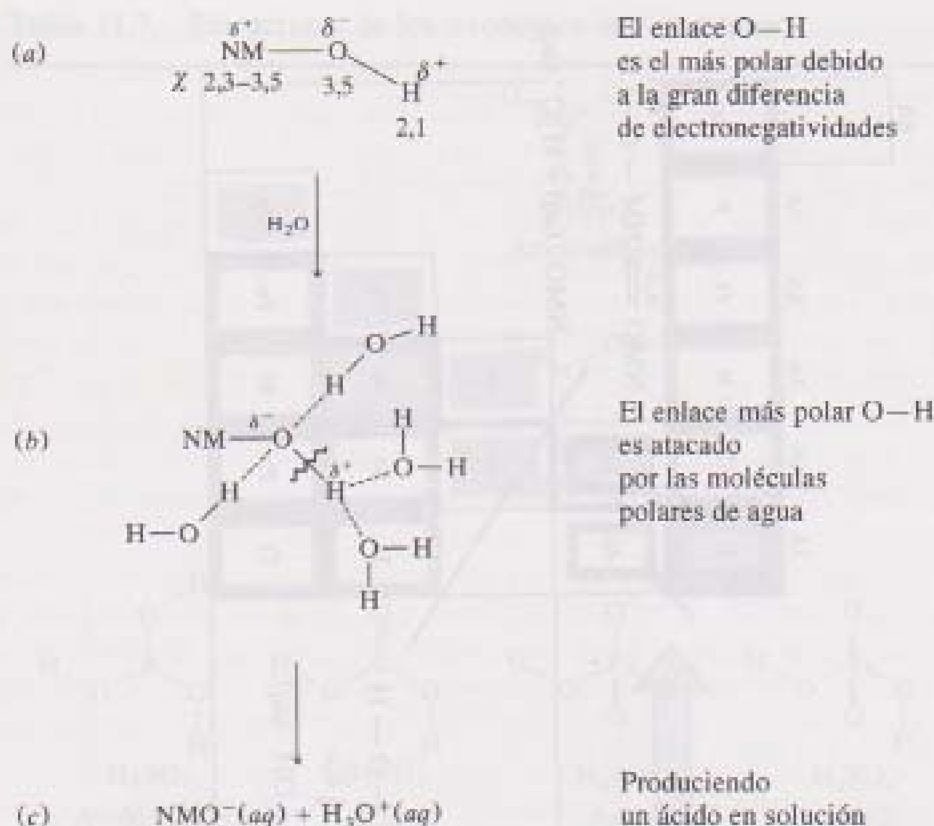


Figura 11.11. Efecto del agua sobre el grupo NM—O—H.

ahora llega a ser el sexto componente de la red. A este componente le llamaremos carácter ácido-base de los óxidos. La Figura 11.12 muestra el último resumen de la red de ideas. Fíjate que se ha añadido una indicación del caracter básico de los óxidos de los metales y del carácter ácido de los óxidos de los no metales a ambos lados de la línea metal-no metal, y que la ruptura del grupo E—O—H, como función de la naturaleza de E, también se ha indicado en cada caso.

11.4. FUERZA RELATIVA DE LOS OXOACIDOS E HIDRACIDOS EN SOLUCION ACUOSA

Oxoácidos

La Tabla 11.7 representa las estructuras de algunos de los oxoácidos más comunes. En la sección anterior vimos cómo todos estos compuestos contienen una unidad NM—O—H que se disocia entre los átomos de hidrógeno y de oxígeno por un ataque del agua polar. Ahora podemos continuar investigando dos factores adicionales que determinan su fuerza ácida relativa. Estos factores son: 1) la electronegatividad del átomo central, y 2) el número de enlaces de oxígeno no hidroxílicos (OH) con el átomo central.

Según aumenta la electronegatividad del átomo central, en esa misma medida aumentará también su capacidad para disminuir la densidad electró-

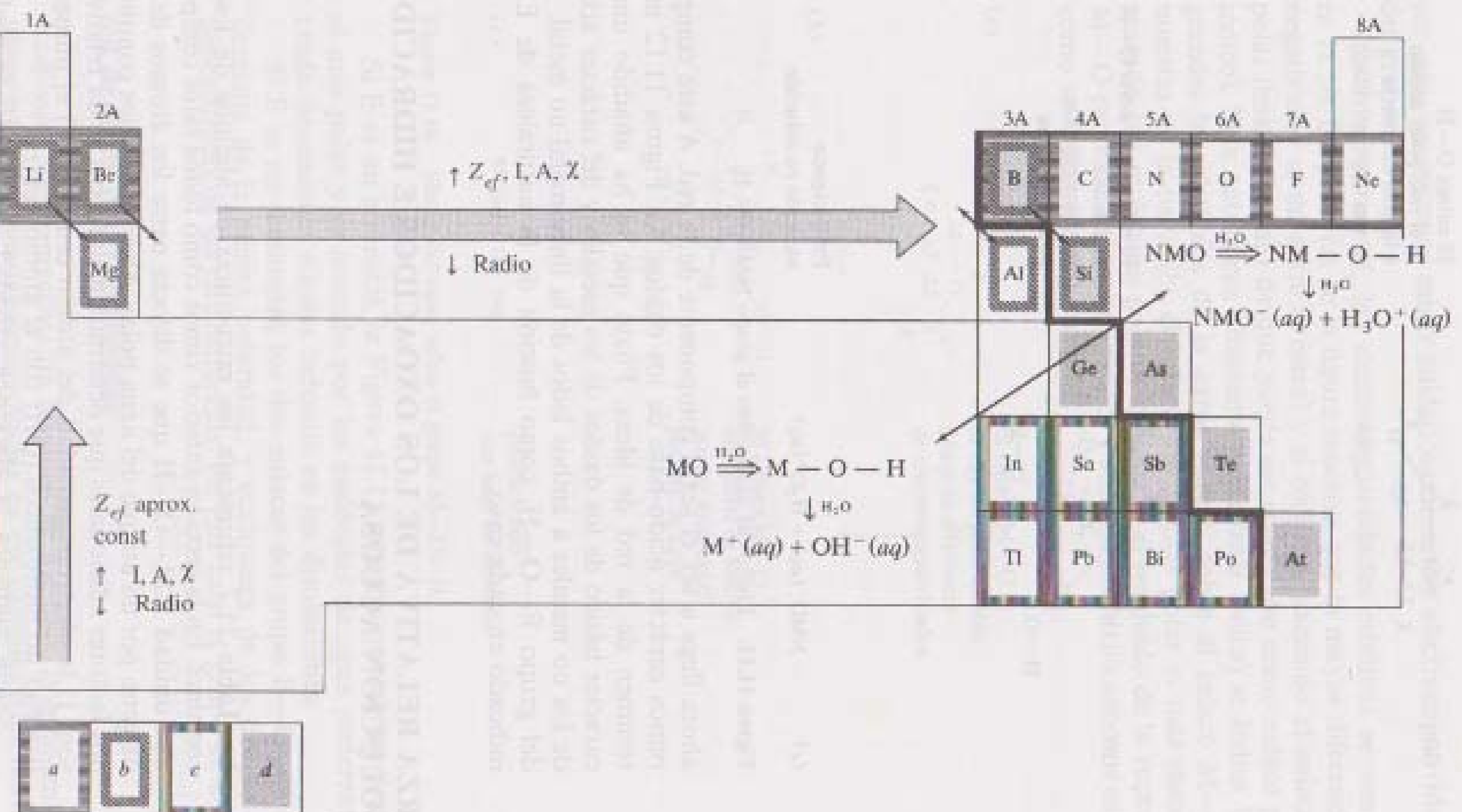


Figura 11.12. Los seis componentes de la red de ideas interrelacionadas. Los cinco componentes originales se representan por las tendencias de las propiedades periódicas (carga nuclear efectiva, radio, energía de ionización, afinidad electrónica y electronegatividad) y por los elementos implicados en (*a*) principio de singularidad, (*b*) efecto diagonal, (*c*) efecto del par inerte y (*d*) la división metal-no metal. A esto se ha añadido el sexto componente: un resumen del carácter ácido-base de los óxidos de metales (M) y no metales (NM) en solución acuosa.

Tabla 11.7. Estructuras de los oxoácidos más comunes

		HNO_3 Acido nítrico		
		HNO_2 Acido nitroso		$HClO_4$ Acido perclórico
H_3BO_3 Acido bórico	H_2CO_3 Acido carbónico	H_3PO_4 Acido fosfórico	H_2SO_4 Acido sulfúrico	$HClO_3$ Acido clórico
		H_3PO_3 Acido fosforoso	H_2SO_3 Acido sulfuroso ‡	$HClO_2$ Acido cloroso
		H_3AsO_4 Acido arsénico	H_2SeO_4 Acido selénico	$HClO$ Acido hipocloroso
		H_3AsO_3 Acido arsenioso	H_2SeO_3 Acido selenioso	

‡ El ácido sulfuroso a veces se representa más exactamente como el dióxido de azufre hidratado, $SO_2 \cdot H_2O$.

nica de sus átomos vecinos. Los átomos de oxígeno que rodean al átomo central tienen una alta electronegatividad, y por eso dicho átomo no les puede quitar densidad electrónica. Entonces, ¿de dónde viene la densidad electrónica? La respuesta es de los enlaces O—H. El átomo (o tal vez átomos) de hidrógeno tienen una electronegatividad relativamente baja, y no puede competir con los otros átomos más electronegativos de la molécula. Cuando disminuye la densidad electrónica del enlace O—H, el hidrógeno pasa a ser parcialmente positivo, y por eso el enlace O—H es más polar y más susceptible al ataque de las moléculas de agua. El resultado de todo esto es que la fuerza ácida de un oxoácido también aumenta cuando aumenta la electronegatividad del átomo central. Por ejemplo, el ácido sulfúrico es un ácido más fuerte que el ácido selénico, el ácido fosfórico es un ácido más fuerte que el ácido arsénico, y el ácido perclórico es más fuerte que el ácido perbrómico (aunque la fuerza ácida de este último no se conoce con exactitud).

Cuando aumente el número de oxígenos no hidroxílicos (es decir, átomos de oxígeno sin grupos O—H), se quitará más densidad electrónica al átomo central, y éste se hará parcialmente positivo. De hecho, ahora, el átomo central eliminará más densidad electrónica de la única fuente que le queda disponible, el enlace O—H. De nuevo el átomo de hidrógeno pasa a ser parcialmente positivo, el enlace O—H se hace más polar y por tanto también más susceptible al ataque del agua. El resultado es que al aumentar el número de oxígenos no hidroxílicos aumenta la fuerza ácida del oxoácido. Por ejemplo, la fuerza ácida aumenta del ácido hipocloroso al cloroso, de éste al clórico y por último al perclórico; del ácido nitroso al nítrico y del ácido sulfuroso al sulfúrico.

Nomenclatura de los oxoácidos y sus correspondientes sales (opcional)

Aunque tal vez ya te hayan enseñado la nomenclatura de los oxoácidos y de sus correspondientes sales en cursos anteriores, hay una larga lista de nombres para aprenderse. Evidentemente ayuda tener un enfoque sistemático para la nomenclatura. El sistema que se presenta aquí comienza con los llamados «ácidos -ico representativos», nombrados en la Tabla 11.8. Fíjate en que estos cinco ácidos (seis, contando el ácido nítrico) son los únicos que hay que aprender de memoria. El resto de los oxoácidos se nombran utilizando las reglas de la tabla. Otro modo de visualizar estas reglas es con la nomenclatura que se sigue en el esquema de la Figura 11.13. Por ejemplo, comenzando con el ácido clórico, podemos nombrar el resto de los oxoácidos que contienen cloro siguiendo el esquema. Añadiendo un oxígeno al ácido clórico se obtiene el ácido perclórico, $HClO_4$. Quitando oxígenos se obtienen el ácido cloroso, $HClO_2$ y después el ácido hipocloroso, HClO.

El proceso es el mismo para cualquier ácido cuyo átomo central pertenezca a cualquiera de los grupos mostrados en la tabla. Por ejemplo, por analogía con el ácido sulfúrico, H_2SeO_4 es el ácido selénico, y si se quita un oxígeno,

Tabla 11.8. Un sistema para nombrar los oxoácidos y sus correspondientes sales

Acidos *-ico* representativos de cada grupo de la tabla periódica				
3A	**4A**	**5A***	**6A**	**7A**
H_3BO_3 Acido bórico	H_2CO_3 Acido carbónico	H_3PO_4 Acido fosfórico	H_2SO_4 Acido sulfúrico	$HClO_3$ Acido clorico

Reglas para nombrar otros oxoácidos

1. Adición de un oxígeno al ácido: ácido per...-ico.
2. Sustración de un oxígeno del ácido: ácido ...-oso.
3. Sustración de dos oxígenos del ácido: ácido hipo...-oso.
4. Todos los demás ácidos análogos de un mismo grupo de la tabla periódica se nombran de manera similar.

Reglas para nombrar los aniones de los oxoácidos

1. Los ácidos que terminan en -ico se asocian con aniones que terminan en -ato.
2. Los ácidos que terminan en -oso se asocian con aniones que terminan en -ito.
3. Los aniones se obtienen eliminando todos los iones hidrógeno.
4. Los aniones donde uno o más hidrógenos, pero no todos, han sido eliminados se nombran indicando el número de hidrógenos restantes antes del nombre del anión que se denomina con las reglas de la 1 a la 3. Si se elimina uno de los dos iones hidrógeno, el anión comúnmente se nombra utilizando el prefijo *bi-*.

* HNO_3 es una excepción del resto de los ácidos del Grupo 5A y se llama ácido nítrico.

obtenemos el H_2SeO_3, que es el ácido selenioso. O por analogía con el ácido clórico, $HBrO_3$, es el ácido brómico. Añadiendo un oxígeno se obtiene el $HBrO_4$, ácido perbrómico, y quitando oxígenos produce $HBrO_2$, el ácido bromoso, y HBrO, el ácido hipobromoso.

El sistema también organiza el nombre de los correspondientes aniones (y por consiguiente de las sales) de los oxoácidos. El anión se obtiene eliminando todos los iones hidrógeno del ácido. Por ejemplo, cuando se quitan los dos hidrógenos del ácido carbónico, H_2CO_3, el resultado es la especie CO_3^{2-}.

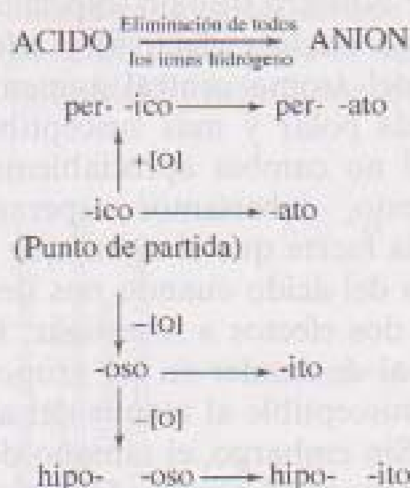
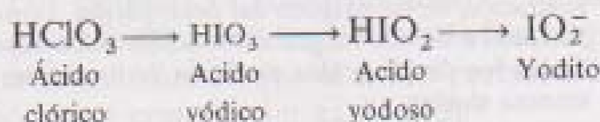


Figura 11.13. Nomenclatura «según el esquema» para los oxoácidos y sus sales.

Como se indicaba en la tabla, los ácidos -ico se transforman en aniones -ato, y los ácidos -oso en aniones -ito. Por consiguiente, el CO_3^{2-} es el anión carbonato. Similarmente, si queremos nombrar el anión NO_2^-, comenzamos con el ácido representativo que contiene nitrógeno, el HNO_3, que es el ácido nítrico. Eliminando un oxígeno se obtiene HNO_2, que es el ácido nitroso. Eliminando el ion hidrógeno se produce el ion NO_2^-, que es el nitrito. Ahora, incluso podemos nombrar compuestos que no hayamos visto antes. Por ejemplo ¿cómo llamarías al ion IO? Comienza con el ácido representativo del grupo, que en este caso es el ácido clórico. Después comienza a moverte hacia la «especie misteriosa» como se indica a continuación:



Hay otro punto a tener en cuenta en la nomenclatura. ¿Qué ocurre si no se eliminan todos los hidrógenos? Por ejemplo, ¿qué ocurriría si sólo quitáramos un hidrógeno del H_2CO_3 para obtener HCO_3^-? La regla para nombrar iones indica que podríamos llamarlo tanto ion hidrógeno carbonato como bicarbonato. El ion $H_2PO_4^-$ procede del ácido fosfórico al que se le ha quitado un ion hidrógeno y aún quedan dos, por eso sería el dihidrogenofosfato. El ion HPO_4^{2-} sería el hidrogeno fosfato.

Hidrácidos

Hasta ahora hemos considerado ácidos que contienen átomos de oxígeno. Lavoisier estaría contento con la sección anterior ya que él renombró el «aire deflogisticado» de Priestley como oxígeno, lo que significa «productor de ácido». Pero sabemos que hay otros ácidos que no contienen oxígeno. Se llaman hidrácidos. La Tabla 11.9 muestra algunos hidrácidos representativos, junto con el radio y la electronegatividad del átomo central. Recuerda que la electronegatividad del hidrógeno es 2,1.

¿Qué debería pasar con la fuerza del ácido cuando nos desplazamos horizontalmente de izquierda a derecha? Nuestro trabajo (específicamente, propiedades periódicas basadas en la carga nuclear efectiva) y referido a la tabla, muestra que la electronegatividad del átomo central aumenta. Esto debería hacer que el enlace H—X fuera más polar y más susceptible al ataque del agua. El tamaño del átomo central no cambia apreciablemente y no es un factor a tener en cuenta. Por esto, deberíamos esperar que el ácido fluorhídrico, HF, fuera un ácido más fuerte que el agua, que lo es.

¿Qué debería pasar con la fuerza del ácido cuando nos desplazamos hacia abajo en un grupo dado? Aquí hay dos efectos a investigar. La electronegatividad del átomo central disminuye al descender en un grupo, lo que hará al enlace H—X menos polar y menos susceptible al ataque del agua. Esto indica que la fuerza del ácido disminuiría. Sin embargo, el tamaño del átomo central aumenta significativamente al descender en el grupo. ¿Qué efecto tiene esto en la fuerza de los ácidos? Deberías recordar que cuanto mayor sea la longitud

Tabla 11.9. Fuerzas ácidas de los hidrácidos comunes

NH_3 $r_N = 0{,}75$ Å $\chi_N = 3{,}0$	H_2O $r_O = 0{,}73$ Å $\chi_O = 3{,}5$	F—H $r_F = 0{,}72$ Å $\chi_F = 4{,}0$
PH_3 $r_P = 1{,}06$ Å $\chi_P = 2{,}1$	H_2S $r_S = 1{,}02$ Å $\chi_S = 2{,}5$	Cl—H $r_{Cl} = 0{,}99$ Å $\chi_{Cl} = 3{,}0$
AsH_3 $r_{As} = 1{,}20$ Å $\chi_{As} = 2{,}0$	H_2Se $r_{Se} = 1{,}16$ Å $\chi_{Se} = 2{,}4$	Br—H $r_{Br} = 1{,}14$ Å $\chi_{Br} = 2{,}8$
		I—H $r_I = 1{,}33$ Å $\chi_I = 2{,}5$

Aumento de la fuerza ácida (→, horizontal) — Aumento de la fuerza ácida (↓, vertical)

del enlace, más débil será la fuerza de dicho enlace. ¿Tiene ésto algún sentido? Sí, porque como se muestra en la Figura 11.14, según aumenta la longitud de enlace, el par de electrones estará más lejos de las cargas nucleares de los dos átomos, y no se pueden mantener unidos tan bien. Según disminuye la fuerza del enlace al bajar en el grupo, dicho enlace será más fácil de romper, y de este modo los ácidos se harán más fuertes. ¿Qué efecto es el dominante, la disminución de la electronegatividad o el aumento del radio? La respuesta resulta ser la última. La disminución de la fuerza del enlace es la causa de que los ácidos sean más fuertes al descender en el grupo. El ácido clorhídrico es más fuerte que el ácido fluorhídrico, el sulfhídrico (H_2S) es un ácido más fuerte que el agua, y así sucesivamente.

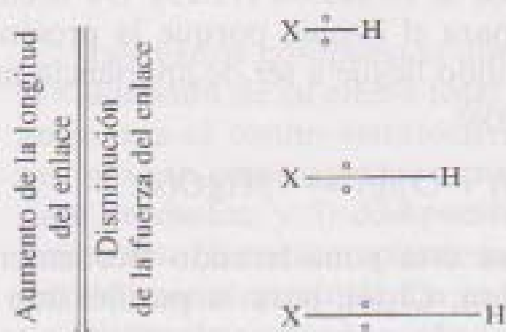


Figura 11.14. Aumento de la longitud del enlace H—X al descender en un grupo. Como la longitud del enlace aumenta, la fuerza de enlace disminuye porque el par enlazado está mas alejado del efecto de las cargas nucleares de los dos átomos.

11.5. OZONO

Un *alótropo* es una forma molecular distinta de un elemento dado. El oxígeno diatómico, O_2, es el alótropo más familiar del elemento oxígeno, pero el ozono, O_3, es el segundo más importante. El ozono fue descubierto por Christian Schönbein en 1839 cuando comenzó a investigar el peculiar olor producido por el equipamento eléctrico de su laboratorio. De hecho, la palabra ozono proviene de la palabra griega *ozein*, que significa «*oler*». El ozono es un gas azulado, algo tóxico con un olor picante que podemos detectar rápidamente (en cantidades tan bajas como 0,01 partes por millón) cerca del metro, después de una tormenta, o en las cercanías de un equipo eléctrico. También es uno de los componentes más importantes del neblumo fotoquímico.

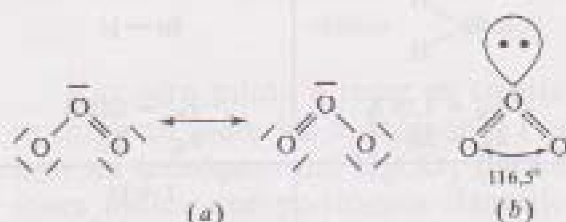


Figura 11.15. (*a*) La estructura de Lewis de las moléculas de ozono incluye dos estructuras resonantes. (*b*) Geometría del híbrido resonante según se determina por la teoría VSEPR. El ángulo O—O—O es menor de 120° debido al par libre en el átomo central de oxígeno.

La estructura de Lewis del ozono se muestra en la Figura 11.5*a*. Fíjate que hay dos formas resonantes de la molécula. El dibujo según la VSEPR muestra la geometría del híbrido de resonancia, Figura 11.5*b*, que tiene un ángulo menor de 120 grados debido a la presencia del par de electrones sin compartir.

El ozono se prepara por acción de una descarga eléctrica o de la luz ultravioleta (UV) sobre un oxígeno diatómico ordinario como se indica en la Ecuación (11.14).



$$3O_2(g) \xrightarrow[\text{eléctrica}]{\text{descarga}} 2O_3(g) \qquad (11.14)$$

Debido a que es demasiado reactivo para transportarlo con seguridad, se genera sólo cuando se necesita. El ozono es un poderoso agente oxidante, más poderoso que el oxígeno diatómico ordinario. Por ejemplo, el mercurio no reacciona con el O_2 de un modo apreciable a temperatura ambiente, pero lo hace con el ozono como indica la Ecuación (11.15). De hecho, esta reacción es la base de un test común para el ozono, porque la presencia de óxido de mercurio hace que el metal líquido llegue a ser de apariencia mate y se adhiera a las paredes del tubo de ensayo.

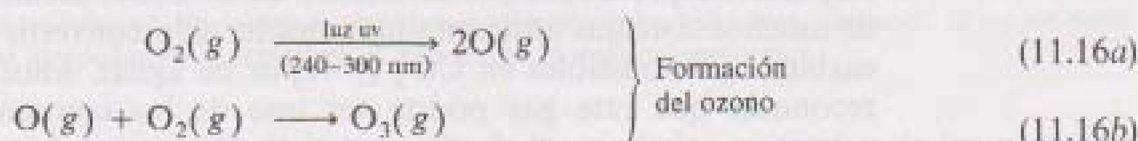


$$3Hg(l) + O_3(g) \longrightarrow 3HgO(s) \qquad (11.15)$$

En los Estados Unidos, se está considerando frecuentemente al ozono como un sustituto del gas cloro, $Cl_2(g)$, para la purificación y el tratamiento del agua. (Ya se está utilizando para estos propósitos en muchos países

europeos.) El ozono tiene dos ventajas sobre el cloro: 1) No reacciona con hidrocarburos para producir productos clorados (como el cloroformo, $CHCl_3$) que han sido relacionados como cancerígenos, y 2) evita el desagradable sabor y olor a cloro del agua. Su principal desventaja es el coste. El ozono también se utiliza como blanqueante, para eliminar olores y como conservante.

En 1913, el ozono fue descubierto en la zona más alta de la atmósfera. Hoy en día se oyen muchas discusiones sobre «la capa de ozono», pero esta expresión carece de significado. La máxima concentración en la estratosfera (15-50 km sobre la tierra) es sólo de 12 partes por millón a unos 30 km. ¡Esto apenas constituye una capa! Aunque la concentración es baja, es de una importancia vital, porque tanto la formación como la destrucción del ozono en la estratosfera da origen a la absorción de gran cantidad de peligrosas radiaciones solares uv. El ozono se forma cuando radiación uv de baja longitud de onda (240-300 nm) incide sobre el oxígeno diatómico para producir átomos de oxígeno como se muestra en la Ecuación (11.16*a*). Entonces estos átomos reactivos se pueden combinar con otras moléculas de oxígeno diatómico para producir ozono como se indica en la Ecuación (11.16*b*). La destrucción del ozono también está asociada a la absorción de radiaciones uv, pero esta vez de mayores longitudes de onda (200-360 nm) como indica la Ecuación (11.17).



$$O_2(g) \xrightarrow[\text{(240–300 nm)}]{\text{luz uv}} 2O(g) \quad \text{Formación del ozono} \qquad (11.16a)$$

$$O(g) + O_2(g) \longrightarrow O_3(g) \qquad (11.16b)$$



$$O_3(g) \xrightarrow[\text{(200–360 nm)}]{\text{luz uv}} O(g) + O_2(g) \quad \text{Destrucción del ozono} \qquad (11.17)$$

El átomo de oxígeno aquí generado aún puede producir más ozono repitiendo la Ecuación (11.16*b*), o puede chocar con un segundo átomo de oxígeno (o una molécula de ozono) y volver a formar la molécula diatómica como se muestra en la Ecuación (11.18). Nota que el efecto total de varios de estos procesos es: 1) la absorción de radiaciones uv, que de otro modo llegarían a la superficie de la tierra, y 2) que no haya un cambio neto en las concentraciones de ozono estratosférico.



$$O(g) + O(g) \longrightarrow O_2(g) \qquad (11.18a)$$



$$O(g) + O_3(g) \longrightarrow 2O_2(g) \qquad (11.18b)$$

Hay varios compuestos que pueden destruir el ozono. La identificación y la valoración de su efecto total constituye un continuo debate. Las principales amenazas al ozono estratosférico implican a: 1) clorofluorocarbonos (CFCs) que se usan como agentes espumantes, refrigerantes, disolventes, y propulsores para aerosoles, y 2) compuestos de bromo que se usan como fumigantes y extintores. (Estos compuestos y sus efectos potenciales en las concentraciones de ozono estratosférico se tratan con detalle en el Capítulo 18 en el Grupo 7A de elementos.)

Mientras que deseamos preservar el ozono de la estratosfera, queremos minimizar su producción en la troposfera, esa parte de la atmósfera donde vivimos. El neblumo fotoquímico producido como resultado de la acción de las radiaciones solares en los efluentes de los automóviles, es la principal fuente de ozono en la troposfera. El desencadenante del neblumo fotoquímico está basado en la química de los óxidos de nitrógeno, así que dejaremos nuestra discusión sobre este problema hasta el Capítulo 16 en el que se trata la química de los elementos del Grupo 5A.

11.6. EL EFECTO INVERNADERO

Lavoisier estableció que la combustión es la reacción de una sustancia con oxígeno. La combustión completa de hidrocarburos como combustible produce dióxido de carbono y agua. Ahora tenemos conocimientos acerca de que la continua polución del aire con varios óxidos de nitrógeno y azufre, sin mencionar las partículas como el humo o el hollín, podrían causar importantes problemas a futuras generaciones. Sin embargo, sólo recientemente nos hemos empezado a preocupar por el dióxido de carbono. De hecho, el punto de mira de muchos sistemas anticontaminantes ha sido convertir totalmente los hidrocarburos combustibles en CO_2 (y vapor de agua). Ahora hemos empezado a reconocer que este gas podría ser uno de los contaminantes del aire más peligroso.

¿Por qué el dióxido de carbono no es tan inofensivo como parecía en principio? Este y otros gases como el ozono (O_3), agua, metano (CH_4, de desperdicios animales, cáscaras de arroz, los montones de tierra de las termitas, y otras fuentes), óxido nitroso (N_2O, de fertilizantes químicos y de las emisiones de los coches) y clorofluorocarbonos (CFCs) son los responsables del efecto invernadero. De estos gases, el dióxido de carbono es el principal responsable, ya que es el causante más o menos del 50 por 100 del efecto. Las mayores fuentes del CO_2 son el carbón y el aceite para quemar con aplicaciones eléctricas, transporte e industria en orden decreciente.

¿Qué es el efecto invernadero? La Figura 11.16 muestra la idea. Las radiaciones solares penetran a través de la atmósfera y calientan la tierra, la cual reemite radiaciones infrarrojas, sin embargo, no pueden volver a atravesar la atmósfera porque son absorbidas por los gases que hay en ella. El calor (radiaciones infrarrojas) es atrapado en la atmósfera de la tierra en un proceso análogo al que ocurre en un invernadero.

Por supuesto que el efecto invernadero actúa en su mayoría en nuestro beneficio. ¡Sin él la tierra estaría entre 50 y 60 °F más fría! Sin embargo, si continuamos vertiendo dióxido de carbono a la atmósfera, la temperatura media de la tierra podría aumentar entre 3 y 8 °F en los próximos cincuenta años. Las consecuencias podrían ser dramáticas. Las sequías serían más comunes. Podría haber grandes cambios en los modelos del tiempo y en las zonas climáticas. Las capas de hielo polar podrían derretirse parcialmente, causando un aumento del nivel del mar (tal vez de 1 a 4 pies) lo que signifi-

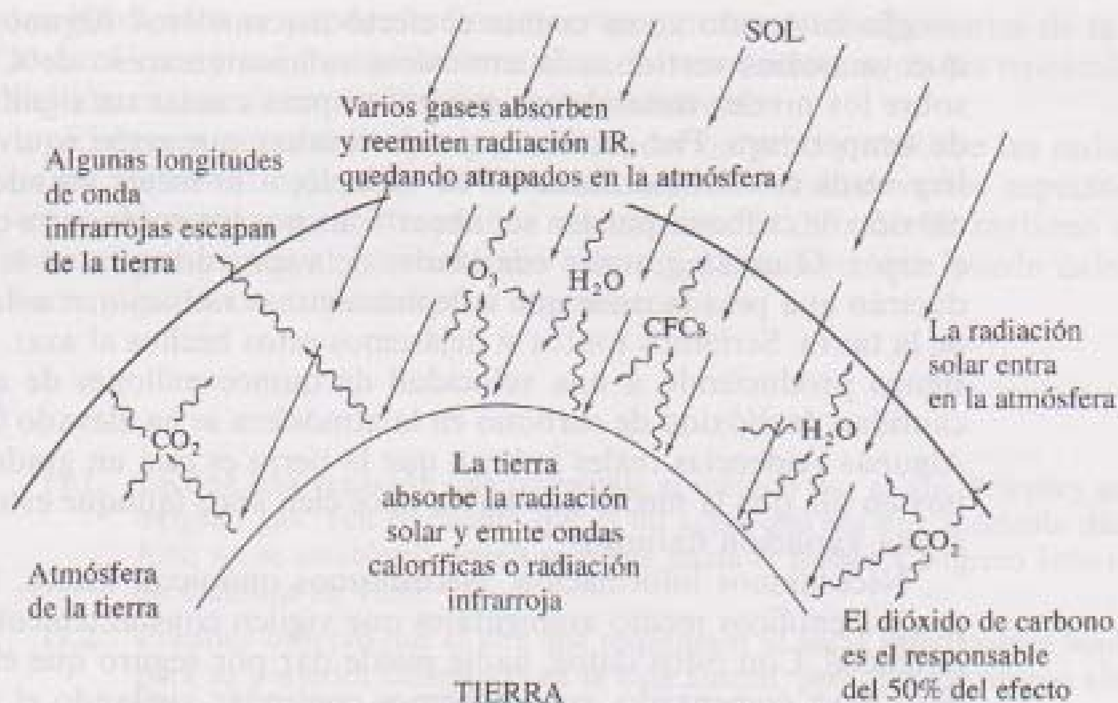


Figura 11.16. El efecto invernadero. Las radiaciones solares (flechas rectas) penetran en la atmósfera terrestre. La tierra absorbe estas radiaciones y remite longitudes de onda infrarrojas (flechas onduladas). Varios gases absorben y reemiten la luz infrarroja, quedando la mayor parte de ellas atrapadas en la atmósfera. (CFCs indica clorofluorocarbonos.)

caría el hundimiento de la mayoría de las ciudades costeras y de los países de tierras bajas.

¿Cómo podemos minimizar la cantidad de dióxido de carbono que se vierte a la atmósfera? La acción más obvia es disminuir la cantidad de combustibles fósiles, particularmente el carbón y los derivados del petróleo que consumimos. El problema es que un corte drástico en su uso podría causar problemas críticos y tal vez podría arrojar a la economía mundial a una catástrofe. Una alternativa es invertir las tendencias respecto a la energía nuclear. Los Estados Unidos han retrocedido en su perseverancia sobre la alternativa nuclear en los últimos años. (Todas las centrales ordenadas después de 1974 fueron canceladas o abandonadas durante su construcción.) A lo mejor necesitamos una nueva generación de centrales nucleares más seguras que rellenen este hueco. Un segunda alternativa es acelerar la investigación y el desarrollo de la economía del hidrógeno y de la fusión nuclear (ver Sección 10.6) así como otras fuentes de energía como la solar y la geotérmica.

Otro camino para aliviar el problema es frenar la masiva deforestación que se ha llevado a cabo a lo largo de los siglos y acelerado en la última década. Los árboles y otras plantas, como Priestley sabía, absorben dióxido de carbono a través del proceso que hoy conocemos como fotosíntesis, Ecuación (11.1). Pero hemos estado cortando árboles de un modo alarmante. Los bosques tropicales están desapareciendo a una velocidad de unos veinticinco millones de acres al año, y se estima que el inventario total de árboles se ha reducido a la mitad desde el inicio de la agricultura.

¿Se ha tenido ya en cuenta el efecto invernadero? Algunos expertos dicen que ya hemos vertido a la atmósfera suficiente exceso de CO_2 (más y más sobre los niveles naturales ya presentes) para causar un significativo aumento de temperatura. Por supuesto, puede resultar que estén equivocados. Tal vez hay otros contramecanismos. Por ejemplo, a lo mejor grandes cantidades de dióxido de carbono pueden ser absorbidas por los océanos ya que ellos regulan el calor. O quizá grandes cantidades de vapor de agua en la atmósfera producirán una pesada nube que reflejará algunas radiaciones solares procedentes de la tierra. Seríamos tontos si dejásemos estos hechos al azar. Los desiertos se siguen produciendo a una velocidad de quince millones de acres al año. La cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera se ha elevado dramáticamente. Algunas evidencias reales indican que la tierra es casi un grado F más caliente hoy en día que la media que había hace cien años (aunque esto se puede deber a una variación natural).

Necesitamos información. Necesitamos químicos, físicos, biólogos, geólogos y científicos medio ambientales que vigilen constantemente este problema potencial. Con estos datos, nadie puede dar por seguro que el efecto invernadero haya comenzado, pero debemos continuar vigilando el medio ambiente y desarrollar potentes fuentes de energía alternativas. En un tiempo, puede venirse abajo una parte de la población. Muchos podrían argumentar que estamos depositando más dióxido de carbono en la atmósfera, despoblando a niveles alarmantes nuestros bosques, y así sucesivamente, porque hay demasiada gente en el mundo. La especie humana debe darse cuenta de que un camino para tratar el efecto invernadero y su papel potencial (si todavía no se ha probado) en el calentamiento, es contener el ascenso de la población. A lo mejor llegaremos a reconocer como nuestra la muy conocida frase de Pogo, que dijo: «Hemos conocido al enemigo, y el enemigo somos nosotros».

RESUMEN

El oxígeno fue descubierto por Karl Wilhelm Scheele y Joseph Priestley, pero fue Antoine Lavoisier el primero que describió correctamente su papel en la combustión. Industrialmente, el oxígeno se obtiene por destilación fraccionada del aire, mientras que en los laboratorios se genera a partir de clorato de potasio o del peróxido de hidrógeno. El oxígeno tiene varias aplicaciones, la mayoría de ellas basadas en su papel en la combustión.

El agua es el óxido más importante. La estructura angular de una molécula individual, su consecuente momento dipolar y los fuertes enlaces intermoleculares de hidrógeno en las fases líquida y sólida le confieren unas propiedades únicas como disolvente y como medio para ácidos y bases.

Nuestra red de ideas se puede aplicar a los óxidos, que se dividen en metálicos iónicos y no metálicos covalentes. Los óxidos iónicos son de carácter básico y producen hidróxidos metálicos e iones hidroxilo en solución acuosa. Los óxidos de los no metales son de carácter ácido y producen oxoácidos e iones hidronio en solución acuosa. Estas relaciones han llegado a ser el sexto componente de nuestra red de ideas. La fuerza relativa de los oxoácidos y de

los hidrácidos se pueden racionalizar usando otros componentes de la red de ideas. Una aproximación sistemática a la nomenclatura de los oxoácidos está basada en los cinco ácidos -ico representativos.

El ozono es un alótropo importante del oxígeno y absorbe las radiaciones uv en las zonas más altas de la atmósfera. Se detallan varios aspectos de la «capa de ozono» en los capítulos posteriores. El dióxido de carbono es considerado el principal causante del efecto invernadero, que puede calentar la tierra y producir varios efectos dramáticos.

PROBLEMAS

11.1. Escribe una ecuación que represente el método por el que Priestley generó el oxígeno gas. Ten en cuenta que él no sabía que era una molécula diatómica. Esto no se estableció definitivamente hasta el primer Congreso Internacional de Química en 1860.

11.2. Priestley observó que el aire que respiramos se hacía rápidamente inadecuado para su posterior utilización en la vida animal, pero que ese mismo aire podía ser reabsorbido por plantas verdes en crecimiento. Explica brevemente lo que observó; usa una ecuación o dos a lo largo de tu explicación.

11.3. Priestley probó la «bondad» del aire, o como lo llamaríamos nosotros el contenido en oxígeno, usando óxido nítrico, NO, un gas incoloro que se combina con el oxígeno para formar el gas dióxido de nitrógeno de color marrón-rojizo, NO_2. ¿Por qué el «aire deflogisticado» consumía cuatro o cinco veces más óxido nítrico que el «aire común»? Escribe una ecuación como parte de tu respuesta.

11.4. Incluso en el tiempo de Stahl, se sabía que cuando los metales se enmohecían ganaban peso. Dado lo que sabes sobre la teoría flogística, ¿qué conclusiones podrías extraer sobre la masa del elemento flogístico?

11.5. El isótopo radiactivo del oxígeno de vida media más larga es el O15, que se desintegra vía emisión beta positiva, con una vida media de 124 s. Escribe una ecuación nuclear para este proceso de desintegración.

11.6. El oxígeno 15 se prepara bombardeando oxígeno 16 con partículas de helio 3 acompañadas por la emisión de partículas alfa. Escribe una ecuación nuclear de este proceso.

11.7. Usando el porcentaje de abundancia dado en la Tabla 11.1, calcula el peso atómico medio del oxígeno. Compara tu resultado con el registrado en la tabla periódica.

11.8. Supón que en una muestra de oxígeno el 0,041 por 100 es O17, el 0,196 por 100 O18, siendo el resto O16. Calcula el peso atómico medio de dicha muestra.

11.9. las rocas ígneas, que cristalizaron durante el enfriamiento de la Tierra primitiva, tienen elementos con el estado de oxidación más bajo posible, mientras que las rocas sedimentarias, que fueros depositadas más tarde y sometidas a la erosión, tienen elementos con estado de oxidación más alto. Propón un razonamiento para estas diferencias en el estado de oxidación.

11.10. Razona brevemente por qué el punto de ebullición del nitrógeno diatómico ($-195{,}8\,^{\circ}C$) es menor que el del oxígeno diatómico ($-183{,}0\,^{\circ}C$).

11.11. Escribe una ecuación para la combustión completa del pentano, C_5H_{12}.

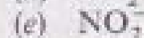
11.12. Brevemente, ¿cuál es la diferencia entre el hierro y el acero? ¿Qué función desempeñaría el oxígeno en la transformación del hierro en acero? (Nota: tal vez quieras consultar un diccionario o una enciclopedia para responder esta pregunta.)

11.13. Dibuja (i) las estructuras de Lewis, (ii) diagramas que muestren la geometría molecular (y que incluyan los ángulos de enlace aproximados) y (iii) los diagramas según la teoría de enlace de valencia que muestren el solapamiento de los orbitales atómicos y/o los orbitales híbridos de las siguientes moléculas e iones:


(*a*) NH_3

(*b*) SO_3

(*c*) CO_2

(*d*) OF_2

(*e*) NO_2^-

(*f*) CS_2

En cada caso, indica si la especie es polar o apolar, y en aquellas donde sea polar, muestra el momento dipolar neto sobre el diagrama de la geometría molecular.

11.14. Señala el tipo de orbitales híbridos utilizados por el átomo central en cada una de las moléculas e iones indicados en el Problema 11.13.

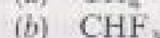
11.15. Explica con tus propias palabras por qué un par de electrones no enlazantes en un átomo central ocupa más espacio que un par de electrones enlazantes.

11.16. Cuando describimos cómo llegamos a entender el agua como un compuesto polar, comenzamos basándonos en que la electronegatividad del oxígeno es mayor que la del hidrógeno. Sin tener que memorizar los valores de electronegatividad, explica la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos.

***11.17.** Si ya has estudiado el Capítulo 7 sobre las estructuras de estado sólido, deberías poder comentar la relación entre la estructura del hielo mostrada en la Figura 11.13 y la estructura de la wurtzita mostrada en la Figura 7.22*d*.

11.18. ¿Cuál es la diferencia entre las fuerzas *intra* moleculares y las *inter* moleculares? Da un ejemplo de cada una. (Nota: un diccionario normal puede ser muy útil aquí.)

11.19. ¿Cuál, si hay alguno de las siguientes moléculas deberían estar unidas por un enlace de hidrógeno?:


(*a*) CH_4

(*b*) CHF_3

(*c*) CH_3OH (como el agua pero un grupo metilo, $—CH_3$, reemplaza uno de los átomos de hidrógeno.)

(*d*) Glucosa (mira la figura del Problema 11.29).

(*e*) CH_3COOH

Muestra un diagrama en cada caso. (Nota: Ten cuidado, algunos átomos de hidrógeno en algunos de estos compuestos pueden participar en el enlace de hidrógeno, mientras que otros de la misma molécula pueden no hacerlo.)

11.20. Explica con tus propias palabras la regla FONCl.

11.21. Utilizando las estructuras moleculares, explica a un adulto por qué flota el hielo. (Se pueden dar puntos extra si la documentación de esta exposición, aparte de oral, es también escrita.)

11.22. En referencia a la Figura 11.5 que muestra el entorno de una molécula de agua dada en agua líquida, escribe un pequeño párrafo describiendo lo que quiere decir la frase «modelo del grupo fluctuante» como aplicación a la estructura del agua.

11.23. En referencia a la Figura 11.6, ¿por qué podría esperarse, por ejemplo, de los hidrácidos del grupo 7A, que los puntos de ebullición aumentasen con el peso molecular? No tengas en cuenta los efectos del enlace de hidrógeno en la respuesta a esta pregunta.

11.24. Explica por qué el agua tiene un calor de vaporización anormalmente alto.

11.25. Las solubilidades del $CO_2(g)$, $SO_2(g)$ y $NH_3(g)$ son respectivamente 88, 3.937 y 70.000 litros de gas por cada 100 litros de agua. Razona estos valores relativos en términos de la estructura y naturaleza de los solutos.

11.26. Cavendish pudo recoger $H_2(g)$ sobre el agua. ¿Es ésto sorprendente o no? Sé específico.

11.27. Como se vio en el Problema 11.3, Priestley midió lo que él llamó «bondad» del gas recientemente preparado por reacción con el óxido nítrico, NO, para formar NO_2, un gas marrón, que es soluble en agua. Hoy en día se representa este proceso como sigue:

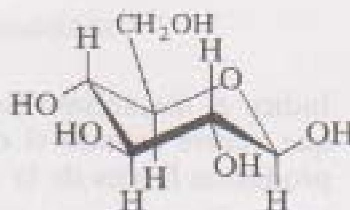


$$NO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow NO_2(g)$$

El dióxido de nitrógeno, NO_2, es mucho más soluble en agua que el $O_2(g)$ o el $NO(g)$. Razona estas solubilidades en términos de estructura molecular y de la naturaleza del agua. Dibuja un diagrama a nivel molecular (del tipo de la Figura 11.7) que muestre al NO_2 disuelto en agua. Tu diagrama debería incluir una pequeña sección de la estructura del agua.

11.28. Considera el cambio de entropía que acompaña a la disolución del cloruro de sodio en agua. ¿Este factor es favorable o desfavorable para el proceso de disolución? Expón brevemente tu respuesta.

11.29. La glucosa, $C_6H_{12}O_6$(P.M = 180 u.m.a.), tiene la estructura que se indica debajo. El hidrocarburo lineal $CH_3(CH_2)_{11}CH_3$ tiene un peso molecular similar (184) ¿Cual será más soluble en agua? Explica brevemente tu respuesta.



11.30. Dibuja los diagramas de los siguientes iones hidratados en agua.

(*a*) $Co^{3+}(aq)$
(*b*) $SO_4^{2-}(aq)$
(*c*) $NH_4^+(aq)$
(*d*) NO_3^-

11.31. Si la K_w para la autoionización del agua es $1{,}0 \times 10^{-14}$, calcula las concentraciones de los iones hidronio e hidroxilo. Verifica que el pH del agua es 7.

11.32. El valor de la K_w para la autoionización del agua es $5{,}47 \times 10^{-14}$ a una temperatura de 50°C. Calcula el pH del agua a esta temperatura.

11.33. ¿Por qué el aumento de la concentración de iones hidronio en solución acuosa es equivalente al descenso de la concentración de iones hidroxilo? Se asume una temperatura constante.

11.34. La autoionización del agua pesada, D_2O, tiene una constante de equilibrio de $1{,}4 \times 10^{-15}$ a 25 °C. Escribe la ecuación de esta autoionización. Proporciona una definición del pD que sea equivalente a la del pH definido en agua ordinaria. Calcula el valor del pD en el agua pesada pura.

11.35. Enumera las especies $H_{11}O_5^+$ que proceden de soluciones de ácidos fuertes.

11.36. Sabiendo que la densidad del agua es 1,00 g/ml, calcula la molaridad del agua en la sustancia pura.

11.37. Escribe las fórmulas de los óxidos de potasio, galio, arsénico y selenio. Clasifica cada uno como ácido, básico o anfótero.

11.38. Escribe la fórmula de los óxidos más estables de aluminio y talio.

11.39. ¿Podrías esperar encontrar un compuesto S_3, equivalente al alótropo ozono del oxígeno? ¿Por qué sí o por qué no?

11.40. Para cada uno de los siguientes óxidos, escribe una ecuación de dos partes que muestre su reacción cuando se introduce en agua. La ecuación debe indicar: 1) el correspondiente hidróxido u oxoácido en forma molecular, y 2) los productos de su ionización en solución acuosa:

(*a*) K_2O
(*b*) In_2O_3
(*c*) B_2O_3
(*d*) N_2O_5
(*e*) SO_3

11.41. Indica un *mecanismo de reacción*, es decir, detalles a nivel molecular de cómo el agua ataca al trióxido de nitrógeno, N_2O_3, cuya estructura se muestra abajo, para producir ácido nitroso en solución. Indica también los productos de la ionización acuosa del ácido nitroso.

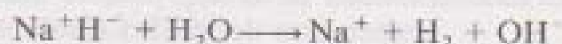


11.42. Indica el mecanismo (secuencia de hechos a nivel molecular) de la reacción que ocurre cuando el dióxido de carbono se introduce en agua. Señala los productos finales de la reacción como iones bicarbonato acuoso e hidronio.

11.43. Indica el mecanismo (secuencia de hechos a nivel molecular) de la reacción que tiene lugar cuando el dióxido de azufre se introduce en agua. Señala los productos finales de la reacción como iones bisulfito acuoso e hidronio.

11.44. Indica el mecanismo (secuencia de hechos a nivel molecular) de la reacción que tiene lugar cuando el óxido de estroncio se introduce en agua.

11.45. En el Capítulo 10 estudiamos la reacción de los hidruros iónicos en agua. Una reacción representativa es la del hidruro de sodio como se muestra abajo. Aplica lo que has aprendido sobre las reacciones en agua para explicar cómo podría ocurrir la reacción.



$$Na^+H^- + H_2O \longrightarrow Na^+ + H_2 + OH^-$$

11.46. En el Capítulo 10 vimos por qué los compuestos donde el hidrógeno estaba enlazado a átomos cuya electronegatividad era relativamente alta podían ser deuterados, pero los hidrocarburos no podían. Explica el fenómeno anterior con lo que has aprendido en este capítulo.

11.47. Explica con tus propias palabras por qué la unidad E—O—H produce iones hidronio si E es un no metal, o iones hidroxilo si E es un metal.

11.48. Explica por qué el ácido sulfúrico, que normalmente se escribe H_2SO_4, también se encuentra escrito como $SO_2(OH)_2$.

11.49. Identifica los siguientes compuestos como ácidos, básicos o anfóteros.

(*a*) $NO(OH)$
(*b*) $Be(OH)_2$
(*c*) $Ti(OH)_4$
(*d*) $Si(OH)_4$

11.50. Dados los siguientes pares de ácidos en solución acuosa, identifica el más fuerte en cada caso. Razona brevemente tu respuesta para cada par.

(*a*) $HClO_3$, HIO_3
(*b*) H_3AsO_4, H_3SbO_4
(*c*) H_3PO_3, H_3AsO_3
(*d*) HSO_4^-, $HSeO_4^-$

11.51. Dados los siguientes pares de ácidos en solución acuosa, identifica el más fuerte en cada caso. Razona brevemente la respuesta en cada caso:

(*a*) HIO_3, HIO_4
(*b*) H_3PO_3, H_3PO_4
(*c*) $HSeO_4^-$, $HSeO_3^-$
(*d*) $HClO$, $HClO_2$

11.52. Dados los siguientes conjuntos de ácidos en solución acuosa, identifica el más fuerte en cada caso. Razona brevemente tu respuesta para cada caso.

(*a*) $HBrO_2$, $HBrO$, $HClO_2$
(*b*) H_2SO_3, H_2SeO_3, $HClO_4$
(*c*) H_3PO_4, H_3AsO_4, H_3AsO_3

11.53. Nombra los siguientes oxoácidos:

(*a*) $HBrO$
(*b*) HIO_4
(*c*) H_3AsO_3
(*d*) HNO_2

11.54. Formula los siguientes oxoácidos:

(*a*) Acido yodoso.
(*b*) Acido perbrómico.
(*c*) Acido persulfúrico.

11.55. Nombra los siguientes aniones procedentes de oxoácidos:

(*a*) HSO_3^-
(*b*) $H_2AsO_4^-$
(*c*) HPO_3^{2-}
(*d*) $HSeO_4^-$
(*e*) BrO^-

11.56. Formula los siguientes aniones:
(*a*) Biselenito.
(*b*) Bromito.
(*c*) Dihidrógeno arsenito.
(*d*) Peryodato.

11.57. ¿Qué ácido es más fuerte, el H_2O o el H_2S? Explica el porqué brevemente.

11.58. ¿Qué ácido es más fuerte, el H_2S o el HCl? Explica el porqué brevemente.

11.59. Ordena los siguientes compuestos de manera que aumente su fuerza ácida: PH_3, H_2Se, HBr.

11.60. Critica la siguiente sentencia: el ácido fluorhídrico es el ácido más fuerte de todos porque el flúor es el elemento más electronegativo.

11.61. Cita dos artículos actuales sobre el debate del ozono.

11.62. Cita dos artículos actuales sobre el debate del efecto invernadero.

CAPITULO 12

GRUPO 1A: LOS METALES ALCALINOS

Una vez establecidos los cinco primeros componentes de nuestro conjunto de ideas interrelacionadas en el Capítulo 9, discutidos los procesos nucleares básicos y la química de los hidruros en el Capítulo 10 y el carácter ácido base de los óxidos (y sus correspondientes hidróxidos y oxiácidos) en el Capítulo 11, estamos preparados para comenzar nuestro viaje por los ocho grupos de los elementos representativos. Nuestros objetivos son: discutir la historia del descubrimiento de los elementos, saber cómo se puede utilizar la red de ideas para predecir y racionalizar la química del grupo, conocer las características especiales y las aplicaciones prácticas que tienen estos elementos y explorar en profundidad al menos un tema concreto, por cada grupo. En este capítulo discutiremos los metales alcalinos (litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio), pero también vamos a añadir un componente final a la red de ideas, el conocimiento de los potenciales de reducción. El tema concreto que se estudiará en profundidad será el de las soluciones de los metales de los Grupos 1A y 2A en amoníaco líquido.

12.1. DESCUBRIMIENTO Y SEPARACION DE LOS ELEMENTOS

En la Figura 9.2 veíamos una representación gráfica del número de elementos conocidos frente al tiempo. En la Figura 12.1 se superpone, sobre este mismo gráfico, información sobre los descubrimientos de los metales alcalinos. Observa que se ha tardado más de ciento treinta años en completar el Grupo 1A tal y como lo conocemos hoy en día.

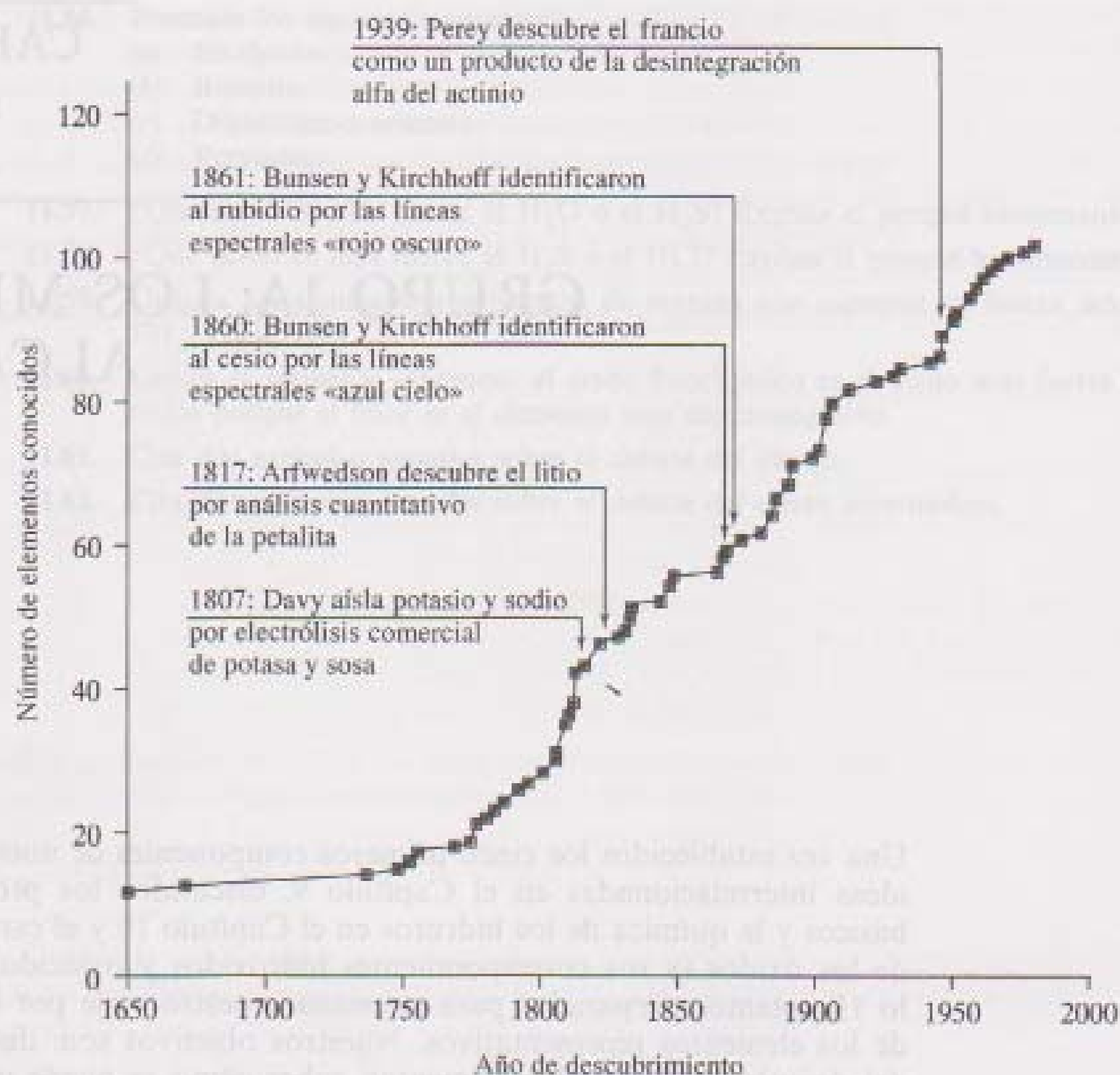


Figura 12.1. El descubrimiento de los metales alcalinos superpuesto a la gráfica del número de los elementos conocidos frente al tiempo.

El sodio y el potasio fueron descubiertos y aislados por Humphry Davy, al que podemos denominar hoy como «un tipo salvaje y alocado». No especialmente brillante en sus deberes escolares, Davy se colocó de mancebo en una botica, de donde pronto le despidieron por ¡realizar experimentos que provocaban explosiones químicas! También tenía la temeraria costumbre de inhalar los gases que producía en el laboratorio. Se cuenta que una vez inhaló cuatro cuartos de galón de hidrógeno (!). Y otra vez probó con óxido nitroso (gas hilarante). ¡Os podéis imaginar la risa (aunque totalmente desaconsejable) que le produjo! Se dice que se convirtió en químico después de leer *Elementos de Química* de Lavoisier en 1797. El mismo instinto y su actitud temeraria con la química le hicieron un conferenciante excelente. Si añadimos a esto que era un hombre extremadamente elegante, con don de gentes, podremos apreciar por qué atraía a tanta gente a sus conferencias, incluso a muchas de las muchachas de aquella época. Al final, sin embargo, Davy pagó el precio de

sus prácticas imprudentes. Se quedó inválido a la edad de treinta y tres años y murió poco después de cumplir cincuenta.

Recordemos de la discusión previa sobre el hidrógeno, el oxígeno y el agua, que muchos científicos investigaron el efecto de la electricidad en la materia. Davy realizó el experimento de pasar corriente eléctrica a través de muestras fundidas de potasa y sosa comercial, lo que conocemos hoy como carbonatos de potasio y de sodio. En aquel tiempo, sin embargo, la naturaleza química exacta de estos «álcalis», sustancias literalmente obtenidas de cenizas de la madera y de otras plantas, se desconocía. Cuando Davy aplicó su pila voltaica (batería) a la potasa fundida en 1807, produjo en el electrodo negativo un metal blando y brillante que inmediatamente ardía. Cuando este metal se colocaba en agua, bailaba vívamente y producía un sonido silbante y una bella llama azul lavanda. Se cuenta que después de ver esto, ¡el mismo Davy bailó con entusiasmo por la habitación! El experimento análogo con comercial de sosa produjo el correspondiente sodio metal aunque con resultados no tan espectaculares.

Todavía hoy en día el sodio y el potasio se siguen produciendo de forma similar. Como se muestra en la Ecuación (12.1) el sodio se obtiene de la electrólisis de cloruro de sodio fundido al cual se le ha añadido un poco de cloruro de calcio para disminuir el punto de fusión. Aunque el potasio se puede preparar a partir de la electrólisis del cloruro de potasio, es preferible hacer reaccionar sodio metal con cloruro de potasio a elevadas temperaturas y separar constantemente el potasio como gas, como se observa en la Ecuación (12.2). Ambos, sodio y potasio, son blandos, metales altamente reactivos y se pueden cortar fácilmente con un cuchillo. Reaccionan con agua como se muestra en la Ecuación (12.3) produciendo hidrógeno gaseoso que puede inflamarse de una forma que Henry Cavendish podría encontrar familiar (mira la discusión de los potenciales de reducción en la Sección 12.3 para más detalles sobre esta reacción). Estos metales deben conservarse bajo sustancias inertes como aceite mineral o incluso queroseno para mantenerlos alejados de la humedad atmosférica. Como cabe esperar nunca se encuentran en la naturaleza como metales libres.



$$2NaCl(l) \xrightarrow[600\,^{\circ}C]{\text{con } CaCl_2(l)} 2Na(l) + Cl_2(g) \quad (12.1)$$



$$KCl(l) + Na(g) \xrightarrow{800\,^{\circ}C} NaCl(s) + K(g) \quad (12.2)$$



$$2M^{I} + 2H_2O(l) \longrightarrow 2M^{+}(aq) + H_2(g) + 2OH^{-}(aq) \quad (12.3)$$

¡Los químicos jóvenes ponen el corazón! El litio fue descubierto por Johan Arfwedson, sueco, ¡mientras preparaba el segundo análisis mineralógico de su vida! En 1817, a la edad de veinticinco años, Arfwedson trabajaba como ayudante en el laboratorio de Jöns Jakob Berzelius, uno de los químicos más influyentes de la primera mitad del siglo XIX e inventor de la simbología química moderna de los elementos, cuando comenzó a analizar cuantitativamente el mineral petalita que había sido descubierto pocos años antes por un

metalúrgico brasileño. Aunque Arfwedson no pudo aislar el metal, al que denominó por la palabra griega *lithos*, que significa «piedra», sí consiguió una media docena de sus sales. Observó una gran similitud entre estas sales y las del magnesio. Davy consiguió aislar una pequeña cantidad de litio por electrólisis de carbonato de litio (hoy se utiliza cloruro de litio). El litio reacciona con el agua de forma menos violenta que el sodio o el potasio.

El rubidio y el cesio, como se ve en la Figura 12.1, fueron descubiertos por los químicos alemanes Robert Bunsen y Gustav Kirchhoff a comienzo de la década de 1860. Antiguamente, la prueba de la llama se utilizaba rutinariamente para identificar elementos. Por ejemplo, la sales de sodio daban unas llamas amarillas características, mientras que las de las sales de potasio eran azul lavanda. Bunsen había inventado con anterioridad su famoso mechero que le fue útil para estos experimentos ya que no añadía ningún color y no interfería en estos test de la llama. Kirchhoff, unos trece años más joven que Bunsen fue la fuente de varias percepciones claves en la colaboración. Sugirió que la luz de esta prueba se pasara a través de un prisma. Este fue el primer espectroscopio de Bunsen-Kirchhoff que posteriormente jugó un papel importante en el descubrimiento de un gran número de diferentes elementos (Tl, In, Ga, He, Yb, Ho, Tm, Sm, Nd, Pr y Lu son algunos de ellos).

El cesio se identificó en 1860 de una sal aislada del agua mineral. Se caracterizó por varias líneas espectrales azul cielo que en aquella época no identificaban a ninguna otra sustancia. Su nombre se deriva del latín *caesius* que significa «gris azulado», y la palabra la utilizaron Bunsen y Kirchhoff para «designar al azul de la parte superior del firmamento». El metal no fue aislado hasta unos veinte años después. Es uno de los pocos metales líquidos a temperatura ambiente junto con el mercurio y el galio. El rubidio se identificó un año después que el cesio en el mineral lepidolita. Daba dos líneas rojo oscuro y se nombró del latín *rubidus* que significa «el rojo más oscuro». En esta ocasión, Bunsen y Kirchhoff pudieron aislar el elemento por electrólisis. Kirchhoff, por cierto, consiguió identificar seis elementos del sol con la ayuda de un mejor espectroscopio.

Hubo muchos intentos químicos para aislar metales alcalinos más pesados, que se denomiraron por el término mendeleriano eka-cesium durante muchos años. Marguerite Perey de Francia que trabajaba en el Instituto Curie de París en 1939, utilizando técnicas radioquímicas descubrió que cerca de un 1 por 100 de actinio 227 se desintegra por la emisión alfa, como se muestra en la Ecuación (12.4) para producir lo que ella denominó francio, en honor a su país:



$$^{227}_{89}\mathrm{Ac} \xrightarrow{\alpha} {}^{223}_{87}\mathrm{Fr} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \qquad (12.4)$$

El francio 223, con una vida media de veintidós minutos, es el isótopo de mayor vida media del elemento. Desde entonces se sabe que se produce en la naturaleza, pero es probable que nunca haya habido más de una onza[1] de este

[1] Onza = 28,35 g.

elemento en la corteza terrestre. El francio, por extrapolación con los puntos de fusión de los otros metales alcalinos, debería ser más parecido a un líquido, si se pudiera aislar en cantidad suficiente. Por el momento no se han producido cantidades mensurables del elemento.

12.2 PROPIEDADES FUNDAMENTALES Y LA RED DE IDEAS INTERRELACIONADAS

La Figura 12.2 muestra los metales alcalinos representados sobre la red de ideas interrelacionadas tal y como la dejamos en el capítulo anterior. La Tabla 12.1 muestra algunas de las propiedades de los elementos del Grupo 1A.

Observa en primer lugar que el radio, la energía de ionización, la afinidad electrónica y la electronegatividad varían en el grupo, tal y como cabía esperar, en función de la carga nuclear efectiva y del tamaño de los orbitales de valencia ocupados. Hay una pequeña diferencia en las propiedades anteriores en el rubidio, el primer elemento después de la primera serie de los metales de transición. Por ejemplo, se observa que la energía de ionización disminuye menos al pasar de potasio a rubidio que si comparamos cualquier otra pareja de elementos del grupo. Se discutió brevemente en el Capítulo 9 (pág. 275) y llegamos a la conclusión de que los electrones *nd* y *nf* no se apantallan uno a otro ni a los electrones sucesivos del núcleo tanto como lo que se esperaba.

Hidruros, óxidos, hidróxidos y haluros

Según lo visto en los capítulos anteriores del hidrógeno y del oxígeno, estamos ahora en disposición de estudiar la química de los hidruros, óxidos e hidróxidos de este y otros grupos utilizando el esquema de interrelaciones. Por ejemplo, de nuestra discusión sobre carga nuclear efectiva relativa, energías de ionización, afinidades electrónicas y electronegatividades, esperamos que tanto los hidruros como los óxidos de los metales alcalinos sean de naturaleza iónica. Los óxidos, de los cuales no todos se producen por reacción directa con oxígeno diatómico (ver Tabla 12.1 y la discusión de los peróxidos y superóxidos en la Sección 12.4), son básicos tal y como se esperaba. Los hidróxidos, se caracterizan por sus unidades de M—O—H. Son básicos debido a que el enlace M—O es más polar que el enlace O—H y por tanto más susceptible de ser atacado por moléculas polares de agua. Como los metales se vuelven menos electronegativos según bajamos en el grupo, lo enlaces M—O se vuelven incluso más polares, y los hidróxidos más básicos al bajar en el grupo.

Las reacciones entre los hidróxidos (MOH) y el haluro de hidrógeno correspondiente (HX) produce rápidamente el haluro del metal alcalino, MX. Como puedes recordar, los haluros se caracterizan por un estado de oxidación -1 que corresponde a la adición de un electrón para completar su capa de valencia. De acuerdo con esto, las fórmulas de los distintos haluros dan una

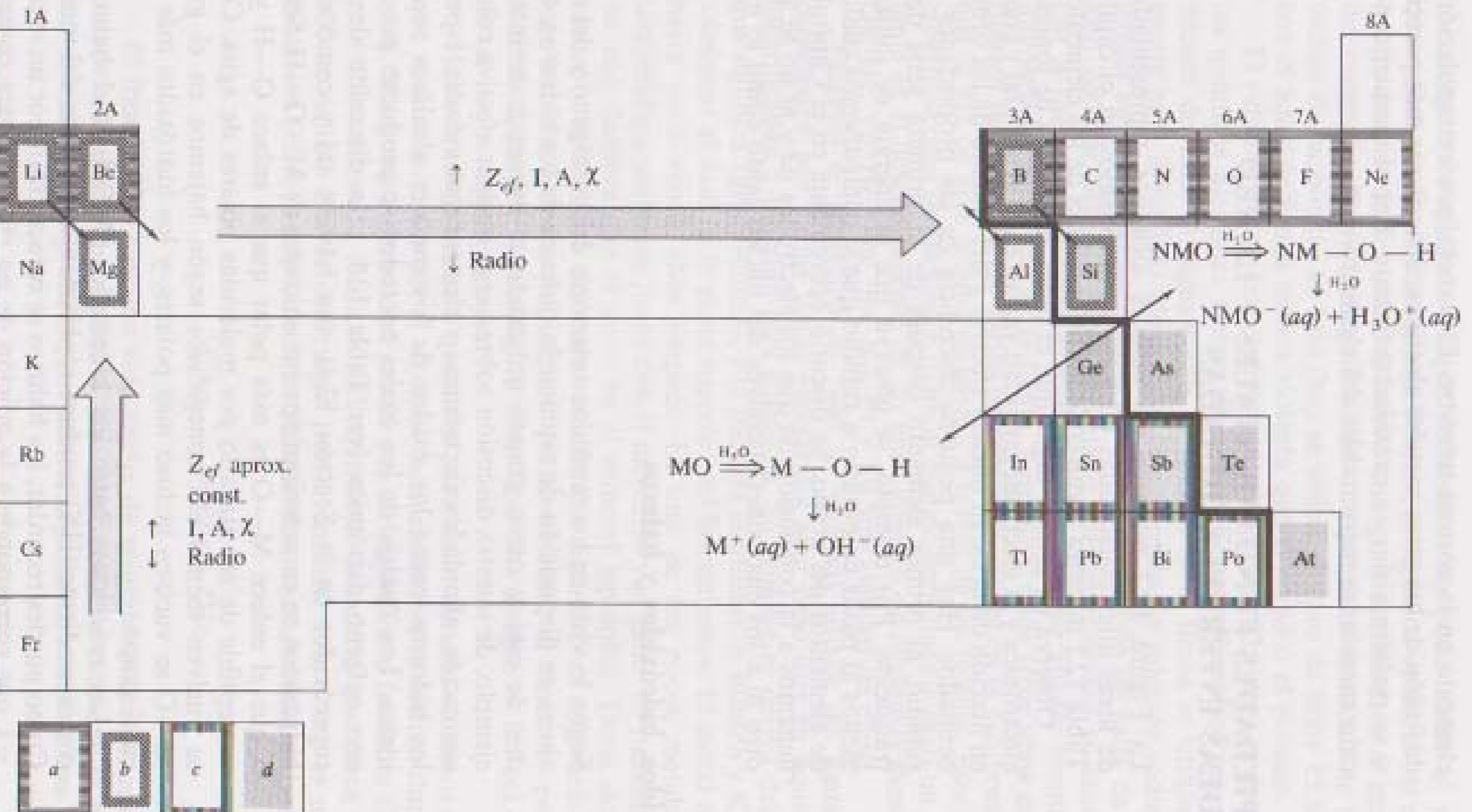


Figura 12.2. Los metales alcalinos superpuestos en la red de ideas interrelacionadas que incluye las tendencias en las propiedades periódicas, el carácter ácido base de los óxidos de los metales y de los no metales, (*a*) el principio de singularidad, (*b*) el efecto diagonal, (*c*) el efecto del par inerte y (*d*) la división metal-no metal.

Tabla 12.1. Principales propiedades de los elementos del Grupo 1A. [Ref. 24]

	Litio	Sodio	Potasio	Rubidio	Cesio	Francio
Símbolo	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Número atómico	3	11	19	37	55	87
Isótopos naturales, A/% abundancia	6/7,42 7/92,58	23/100	39/93,1 40/0,0118 41/6,88	85/72,15 87/27,85	133/100	223/100
Número total de isótopos	5	7	9	17	21	20
Peso atómico	6,941	22,99	39,10	85,47	132,9	(223)
Electrones de valencia	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
Punto de fusión/punto ebullición °C	186/1.326	97,5/889	63,65/774	38,89/688	28,5/690	27/677[a]
Densidad, g/cm³	0,534	0,971	0,862	1,53	1,87	
Radio atómico (metal) Å	1,57	1,91	2,35	2,50	2,72	
Radio iónico, Shannon-Prewitt, Å (N.C.)	0,73(4)	1,13(4)	1,51(4)	1,66(6)	1,81(6)	
Electronegatividad de Pauling	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7
Densidad de carga electrónica (carga/radio iónico), unidad de carga/Å	1,4	0,88	0,66	0,60	0,55	
$E°$,[b] V	−3,05	−2,71	−2,92	−2,93	−2,92	
Estados de oxidación	+1	+1	+1	+1	+1	
Energía de ionización kJ/mol	520	496	419	403	376	
Afinidad electrónica, kJ/mol	−58	−53	−48	−47	−45	
Descubierto por/fecha	Arfwedson 1817	Davy 1807	Davy 1807	Bunsen-Kirchhoff 1861	Bunsen-Kirchhoff 1860	Perey 1939
pr[c] O_2	Li_2O	Na_2O Na_2O_2	K_2O_2 KO_2	RbO_2	CsO_2	
Carácter ácido-base del óxido	Base	Base	Base	Base	Base	
pr N_2	Li_3N	No	No	No	No	
pr halógenos	LiX	NaX	KX	RbX	CsX	
pr hidrógeno	LiH	NaH	KH	RbH	CsH	
Estructura cristalina	ccc	ccc	ccc	ccc	ccc	

[a] Obtenido del *CRC Handbook of Chemistry and Physics* aunque no se han podido obtener cantidades mensurables del elemento aislado.
[b] $E°$ es el potencial normal de reducción, $M^+(aq) \to M(s)$.
[c] pr: producto de reacción con.

pista importante de las valencias predominantes que se encuentran en el grupo dado. Todos los haluros de los metales alcalinos muestran una relación 1:1 metal-haluro que corresponde al casi universal estado de oxidación +1 de estos metales. Esto concuerda con los bajos valores relativos de la primera energía de ionización del grupo, que corresponde a la pérdida del electrón ns^1. La segunda y siguientes energías de ionización (no mostradas en la Tabla 12.1) son mucho mayores debido a que los electrones de las capas todavía completas presentan valores de carga nuclear efectiva mucho mayores.

Así que hay muchas más cosas sobre la química de los metales alcalinos que lo que esperábamos según las discusiones anteriores sobre las propiedades periódicas, la división metal-no metal y el carácter ácido-base de los óxidos. ¿Qué nos queda por discutir sobre estos elementos? ¿Qué hay sobre el

principio de singularidad, el efecto diagonal y el efecto del par inerte? Este último no se tratará aquí porque no tenemos un par de electrones en la subcapa *ns*, pero el principio de singularidad y el efecto diagonal sí. Los trataremos juntos en la siguiente sección ¿Qué más? ¿Qué hay sobre los potenciales de reducción que aparecen en la Tabla 12.1? Tenemos que discutir (y/o revisar) este concepto, y el conocimiento de los potenciales de reducción será el séptimo y último componente de la red de ideas. Por último, ¿Qué pasa con aquellos compuestos de fórmulas algo extrañas que se obtenían como producto de reacción de los metales alcalinos con el oxígeno? Son inesperados según las bases de nuestra red de ideas, de tal forma que deberán ser tratados con más detalle. Comencemos con el principio de singularidad y el efecto diagonal.

Aplicaciones del principio de singularidad y el efecto diagonal

En el Capítulo 9, en la sección que se refiere al principio de singularidad (pág. 267 y siguientes), discutimos por qué los compuestos de litio resultan ser algo menos solubles en agua y en otros solventes polares que lo que podríamos prever normalmente. El pequeño catión litio tiene una gran capacidad para polarizar una gran variedad de aniones, y los enlaces que resultan son de un mayor carácter covalente de lo que se podría esperar. Ya que «semejante disuelve a semejante» (véase Capítulo 11, pág. 327), estos compuestos de litio, de alguna forma no polares, tienen una tendencia más fuerte a disolverse en solventes relativamente no polares, como los alcoholes. No nos sorprende entonces, encontrar que varias sales de litio, como hidróxidos, fluoruros, carbonatos y fosfatos sean todas menos solubles en agua y más solubles en solventes no polares que sus correspondientes sales de sodio.

De forma similar, puedes haber observado ya en la Tabla 12.1 que el litio es el único metal alcalino que forma un nitruro. Esto por tanto, corrobora la singularidad del litio, pero no está todo claro sobre por qué el litio debe ser especial a este respecto. Se supone que la elevada capacidad de polarización del catión litio conduce a un mayor carácter covalente en el nitruro que los otros metales alcalinos. Esto también puede relacionarse con el aumento de la energía reticular y por tanto con una mayor estabilidad general para este compuesto debido a su carácter covalente.

El efecto diagonal (Capítulo 9, pág. 271 y ss.) se basa en la similitud de radios iónicos, densidades de carga, y electronegatividades de los pares de elementos Li-Mg, Be-Al y B-Si. (Recuerda que las similitudes del grupo son todavía lo primero, es decir, la forma primaria de organizar tus pensamientos acerca de la tabla periódica; el efecto diagonal es un efecto secundario.) Específicamente nos vamos a ocupar aquí de las similitudes entre el litio y el magnesio.

Como vimos en las Sección 12.1, las similitudes entre las sales de litio y las de magnesio fueron catalogadas por el mismo Arfwedson. Conforme se iba investigando a lo largo del tiempo la mineralogía del litio, su asociación con el magnesio se volvía mucho más obvia. La menor solubilidad de las sales de litio en agua es paralela a las sales correspondientes de magnesio. Ambos metales forman el nitruro y el carburo por reacción directa con el elemento.

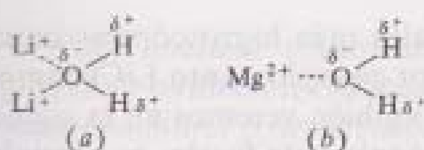
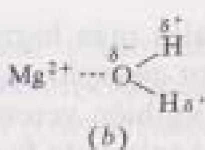



Figura 12.3. Los iones de litio y magnesio interaccionan con moléculas de agua. (*a*) En $LiClO_4 \cdot 3H_2O$, dos cationes de litio pequeños, y muy polarizantes interaccionan con cada una de las tres moléculas de agua. (*b*) En $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, un catión de un tamaño parecido, y muy polarizante, interacciona con las seis moléculas de H_2O.

Ambos forman óxidos normales antes que los peróxidos y superóxidos que se forman con los metales alcalinos más pesados. La estabilidad de sus sales cuando calentamos, es decir sus *estabilidades térmicas*, son parecidas. Por ejemplo, tanto los nitratos de litio como los de magnesio se descomponen en el óxido del metal y tetraóxido de dinitrógeno como se muestra en la Ecuación (12.5), mientras que ambos carbonatos se descomponen en el óxido del metal y dióxido de carbono como se observa en la Ecuación (12.6). Tanto las sales de litio como las de magnesio están normalmente muy hidratadas, mientras que las sales de sodio no.



$$2LiNO_3 \longrightarrow Li_2O + N_2O_4(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \qquad (12.5a)$$



$$2Mg(NO_3)_2 \longrightarrow 2MgO + 2N_2O_4(g) + O_2(g) \qquad (12.5b)$$



$$Li_2CO_3 \longrightarrow Li_2O + CO_2(g) \qquad (12.6.a)$$



$$MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2(g) \qquad (12.6b)$$

¿Cuál es la razón de estas similitudes? En primer lugar, es un efecto del tamaño. Los iones litio y magnesio (radio iónico = 0,73 y 0,86 Å, respectivamente) son del tamaño adecuado para encajar en la estructura formada por los iones óxido (radio iónico = 1,26 Å), de tal forma que la atracción de los cationes y aniones aumenta y las repulsiones entre los aniones mayores disminuye. (Mira el Capítulo 8 para encontrar más detalles sobre los aspectos energéticos del estado sólido.) Los aniones carbonato y nitrato (radios = 1,78 y 1,79 Å, respectivamente) tienen justo el tamaño necesario para entrar uno u otro, y sus repulsiones mutuas se convierten en un factor dominante. De acuerdo con esto los carbonatos y nitratos se descomponen en el óxido, energéticamente más favorable.

La tendencia de las sales de litio y magnesio a hidratarse se basa en la misma explicación. Estos iones pequeños, muy polarizantes, producen interacciones más fuertes con moléculas de agua, de tal forma que éstas pasan a formar parte de la estructura del sólido. En consecuencia el perclorato de litio se encuentra trihidratado, $LiClO_4 \cdot 3H_2O$, y cada una de las tres moléculas de agua se asocia con dos cationes litio, como se muestra en la Figura 12.3*a*. De forma similar, el perclorato de magnesio se encuentra como hexahidratado, $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, con una estructura similar a la sal de litio pero con un Mg^{2+} en el lugar de dos cationes Li^+ como se observa en la Figura 12.3*b*. Estas fuertes interacciones ion-agua son las responsables de que

las sales de litio estén entre las sales más higroscópicas conocidas (con tendencia a absorber agua del aire). Por ejemplo, tanto LiCl como LiBr se utilizan como desecantes por esta razón. También veremos en la siguiente sección que esta interacción litio-agua, excepcionalmente fuerte, es parcialmente responsable de la variación de los potenciales de reducción dentro del grupo.

12.3. POTENCIALES DE REDUCCION Y LA RED DE IDEAS INTERRELACIONADAS

Antes de discutir los potenciales de reducción de los metales alcalinos, deberíamos recordar algunas definiciones relacionadas con las reacciones de oxidación-reducción o redox (será sólo una revisión superficial. Puede ser que necesites consultar tu libro de introducción o tus apuntes de clase). Recordemos que cuando una sustancia se reduce, su estado de oxidación (o el estado de oxidación de algún elemento constituyente) disminuye. Cuando una sustancia se oxida, el estado de oxidación aumenta. La reducción se relaciona con la ganancia de electrones, mientras que la oxidación se corresponde con una pérdida (algunos estudiantes memorizan esto utilizando una técnica nemotécnica «PEO da GER», que viene de Pérdida de Electrones Oxidación, Ganancia de Electrones Reducción.)

Otros conceptos utilizados para describir reacciones redox son los de agente oxidante y reductor. Un agente reductor provoca la reducción de una sustancia y le cede electrones. Ya que el agente reductor pierde electrones que cede a la sustancia que se reduce, se debe oxidar (PEO). De igual forma un agente oxidante provoca la oxidación de otra sustancia captando electrones de esta sustancia. Ya que el agente oxidante gana electrones de la sustancia que oxida, se reduce (GER). (Podemos añadir esta información a la regla nemotécnica diciendo PEOAR da GERAO que significa Pérdida de Electrones Oxidación, Agente Reductor y Ganancia de Electrones Reducción, Agente Oxidante.)

Como un ejemplo de la utilización de estos términos, consideremos la reacción redox representada en la Ecuación (12.7):



$$Zn(s) + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad (12.7)$$

En esta reacción el zinc metal es oxidado a Zn(II) mientras que los iones Cu(II) son reducidos a cobre metal. Además nos referiremos al zinc metal como al agente reductor y al cobre(II) como al agente oxidante.

Supongamos que quieres medir la tendencia a que ocurra la reacción de arriba. ¿Qué harías? Aunque no es esencial para los conceptos aquí expuestos, recordemos que una celda electroquímica se puede construir con un electrodo de zinc y un electrodo de cobre conectados por un hilo conductor y un puente salino. Cuando la celda ha sido completamente ensamblada, la diferencia de potencial (E) entre los dos electrodos puede medirse y relacionarla con la tendencia a que la reacción ocurra.

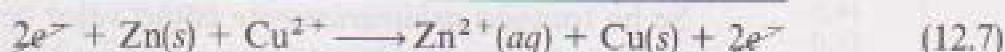
Para analizar y tabular los resultados de este experimento, la ecuación global de oxidación-reducción a menudo se separa en lo que conocemos como semiecuaciones o semirreacciones, una que representa a la parte reducida y la otra a la parte oxidada. Para la reacción Zn-Cu^{2+}, la Ecuación (12.8*a*) muestra la semirreacción de oxidación y la (12.8*b*) la semirreacción de reducción. Observa que el zinc metal cede o pierde dos electrones (y por eso se oxida) y que estos electrones son, en cambio, trasferidos al ion Cu^{2+} que se reduce. Fíjate también en que estas dos semirreacciones se pueden sumar para obtener la Ecuación (12.7), ecuación global de la reacción.



Oxidación: $$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^- \qquad (12.8a)$$



Reducción: $$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad (12.8b)$$



$$\cancel{2e^-} + Zn(s) + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) + \cancel{2e^-} \qquad (12.7)$$

(Los dos electrones de cada lado de la ecuación global se anulan porque el número de electrones cedidos por el zinc son los mismos que el número de electrones ganados por el Cu^{2+}. Recuerda que conseguir que el número de electrones cedidos sea igual al número de electrones ganados es el fundamento de varios métodos de ecuaciones de balance redox.)

Con todo lo anterior como un breve resumen de las reacciones redox, podemos volver a la discusión de los potenciales normales de reducción de los metales alcalinos, que se enumeran en la Tabla 12.1. En concreto queremos saber qué información nos pueden suministrar y cómo podemos utilizar esa información para entender mejor las características no sólo de los metales alcalinos, sino también de los otros grupos de la tabla periódica. Elijamos como ejemplo el litio. La semirreacción para la reducción de los iones de litio acuoso a litio metal se expresa en la Ecuación (12.9):



$$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s) \qquad (12.9)$$

Ahora nos gustaría *comparar* la tendencia a reducirse del litio y de los otros metales alcalinos. Para hacer esto de una forma sistemática, los potenciales de reducción se deben medir bajo ciertas *condiciones estándar*[2]. No tenemos por qué preocuparnos por los detalles de las condiciones normales, es suficiente mencionar que, como una primera aproximación, condiciones normales para una solución acuosa se refiere a que todos los solutos están en concentración 1 molar (M) y todos los gases a la presión de 1 atmósfera. En estas condiciones nos referiremos al *potencial normal de reducción* como a la cuantificación de la tendencia de una sustancia a reducirse en condiciones normales. El símbolo para esto es E°, donde el signo de grado especifica condiciones normales.

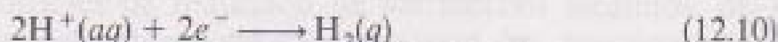
Ahora bien, sería muy conveniente si pudiéramos medir independientemente el potencial asociado de la Ecuación (12.9) o de cualquier otra semirreacción individualmente, pero no es posible medir esa diferencia de potencial

---

[2] Condiciones estándar o condiciones normales.

absoluta. ¿Por qué no? Porque en la Ecuación (12.9) sólo hay una *semi*rreacción y no puede producirse por sí misma. Los electrones no se pueden dejar libres en un vaso de precipitados para combinarse con los iones litio. Los electrones deben provenir de una sustancia que ha perdido sus electrones, es decir, que se ha oxidado.

Para asignar un valor a E° para una semirreacción dada, se han realizado tanto experimentos como cálculos, de tal forma que cada semirreacción estudiada en particular se ha emparejado con un electrodo denominado normal. Por lo general se ha utilizado el *electrodo normal de hidrógeno* al que corresponde la semirreacción que se muestra en la Ecuación (12.10):



$$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) \tag{12.10}$$

Se ha tomado *arbitrariamente* como valor cero la probabilidad de que esta reacción se produzca. De esta manera constituye el patrón con el que medimos los potenciales de todas las demás semirreacciones. En otras palabras, tomamos como potencial normal de reducción (E°) al electrodo normal de hidrógeno que es exactamente 0,000 V, y el E° para todas las demás semirreacciones se conoce, por tanto, en relación con este patrón de valor arbitrario.

Ahora bien, el potencial normal de reducción obtenido de la reducción de los iones litio acuoso a litio metal que se da en la Tabla 12.1 es $-3{,}05$ V. ¿Qué significa esto? ¿Significa que el litio tiene una tendencia mayor o menor a ser reducido en comparación con los iones de hidrógeno del electrodo normal de hidrógeno? La respuesta es una tendencia menor. En general, si E° es menor que cero, la sustancia tiene menos tendencia a reducirse que el hidrógeno, mientras que si E° es mayor que cero, tiene una mayor tendencia a reducirse. Esta tabla se denomina *serie electroquímica* y una versión bastante completa se puede encontrar en la Tabla 12.2 (E° se denomina a veces como *fuerza electromotriz*, término que se refiere a la fuerza o tendencia para mover electrones). Observa que el litio, en concreto el ion acuoso del litio tiene, de entre todas las sustancias indicadas, la menor capacidad de reducirse, es decir, tiene la menor capacidad de captar electrones. O a la inversa, de todas las sustancias indicadas, el litio metal es el que tiene la mayor tendencia a perder electrones y es el mejor agente reductor de la tabla.

Aunque probablemente hayas visto estos conceptos con anterioridad y recuerdes que aquí queremos mantenernos muy próximos a la química inorgánica, y no queremos meternos con la teoría que hay detrás de las fuerzas electromotrices, tal vez deberíamos relacionar brevemente el potencial de reducción con una medida más familiar de la tendencia que hay a que se produzca una reacción.

Esto, deberías recordarlo, es el intercambio de energía libre del sistema ΔG° (donde, de nuevo, el signo de grado se refiere a un valor tomado en condiciones normales). Si ΔG° es menor que cero, la reacción es espontánea tal y como está escrita. Si ΔG° es mayor que cero, la reacción no es espontánea tal y como está escrita, pero es espontánea en el sentido contrario. Si ΔG° es cero, la reacción está en equilibrio y no se producirá espontáneamente una reacción neta. La relación entre el potencial normal de reducción E° e ΔG° viene dada

Tabla 12.2. Potenciales normales de reducción a 25°C

Semirreacción	$E°$, V
$Li^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Li(s)$	−3,05
$K^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow K(s)$	−2,93
$Ba^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Ba(s)$	−2,90
$Sr^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Sr(s)$	−2,89
$Ca^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Ca(s)$	−2,87
$Na^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Na(s)$	−2,71
$Mg^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Mg(s)$	−2,37
$Be^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Be(s)$	−1,85
$Al^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightarrow Al(s)$	−1,66
$Mn^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Mn(s)$	−1,18
$N_2(g) + 4H_2O(l) + 4e^{-} \rightarrow N_2H_4(g) + 4OH^{-}(aq)$	−1,16
$2H_2O(l) + 2e^{-} \rightarrow H_2(g) + 2OH^{-}(aq)$	−0,83
$Fe^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Fe(s)$	−0,44
$Tl^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Tl(s)$	−0,33
$PbSO_4(s) + 2e^{-} \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	−0,31
$Sn^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Sn(s)$	−0,14
$Pb^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Pb(s)$	−0,13
$2H^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow H_2(g)$	0,00
$S_4O_6^{2-}(aq) + 2e^{-} \rightarrow 2S_2O_3^{2-}(aq)$	+0,08
$Sn^{4+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0,13
$S(s) + 2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow H_2S(g)$	+0,14
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow SO_2(g) + 2H_2O(l)$	+0,20
$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$SO_4^{2-}(aq) + 8H^{+}(aq) + 6e^{-} \rightarrow S(s) + 4H_2O(l)$	+0,37
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}(aq)$	+0,40
$CO(g) + 2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow C(s) + H_2O(l)$	+0,52
$I_2(s) + 2e^{-} \rightarrow 2I^{-}(aq)$	+0,54
$MnO_4^{-}(aq) + 2H_2O + 3e^{-} \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^{-}(aq)$	+0,59
$O_2(g) + 2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow H_2O_2(aq)$	+0,68
$Fe^{3+}(aq) + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,77
$Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Ag(s)$	+0,80
$NO_3^{-}(aq) + 2H^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow N_2O_4(g) + H_2O(l)$	+0,80
$OCl^{-}(aq) + H_2O(l) + 2e^{-} - Cl^{-}(aq) + 2OH^{-}(aq)$	+0,89
$NO_3^{-}(aq) + 4H^{+}(aq) + 3e^{-} \rightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$	+0,96
$Br_2(l) + 2e^{-} \rightarrow 2Br^{-}(aq)$	+1,07
$O_2(g) + 4H^{+}(aq) + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O(l)$	+1,23
$MnO_2(s) + 4H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	+1,23
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^{+}(aq) + 6e^{-} \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+1,33
$Cl_2(g) + 2e^{-} \rightarrow 2Cl^{-}(aq)$	+1,36
$PbO_2(s) + 4H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Pb_2{}^{+}(aq) + 2H_2O(l)$	+1,46
$MnO_4^{-}(aq) + 8H^{+}(aq) + 5e^{-} \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1,51
$Ce^{4+}(aq) + e^{-} \rightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1,61
$2HOCl(aq) + 2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cl_2(g) + 2H_2O(l)$	+1,63
$PbO_2(s) + 4H^{+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^{-} \rightarrow PbSo_4(s) + 2H_2O(l)$	+1,70
$BrO_4^{-}(aq) + 2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow BrO_3^{-}(aq) + H_2O(l)$	+1,74
$H_2O_2(aq) + 2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow 2H_2O(l)$	+1,77
$N_2O(g) + 2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow N_2(g) + H_2O(l)$	+1,77
$Co^{3+}(aq) + e^{-} \rightarrow Co^{2+}(aq)$	+1,82
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^{-} \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq)$	+2,01
$O_3(g) + 2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2,07
$XeO_3(aq) + 6H^{+}(aq) + 6e^{-} - Xe(g) + 3H_2O(l)$	+2,10
$XeF_2(aq) + 2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Xe(g) + 2HF(aq)$	+2,64
$F_2(g) + 2e^{-} \rightarrow 2F^{-}(aq)$	+2,87

Aumento de la fuerza como agente oxidante (↓)

Aumento de la fuerza como agente reductor (↑)

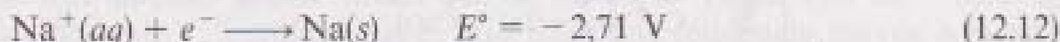
por la Ecuación (12.11). Las interrelaciones entre los potenciales de reducción, el intercambio de energía libre y la espontaneidad, se resumen en la Figura 12.4.

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \tag{12.11}$$

donde:

ΔG° = Intercambio de energía libre en la reacción, kJ, calculados por mol.
n = Número de electrones que se transfieren.
F = Constante de Faraday, 96,5 kJ/V.
E° = Potencial normal de reducción, V.

Tomando todo esto como un paso previo, podemos utilizar las semirreacciones y los potenciales de reducción asignados para imaginar qué pasará cuando se pongan juntos varios agentes oxidantes y reductores. Por ejemplo, ¿qué pasa si añadimos sodio metal recién cortado al agua? Comenzaremos analizando las posibilidades. El potencial de reducción del sodio dado en la Tabla 12.1 es −2,71 V. Escribiéndolo como una ecuación vemos que la reducción de los iones de sodio acuosos a sodio metal, como se ve en la Ecuación (12.12), tiene un E° negativo y un ΔG° positivo y, por tanto, no sucede espontáneamente.



$$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s) \qquad E^\circ = -2{,}71\ V \tag{12.12}$$

$$\Delta G^\circ = -1(96{,}5\ kJ/V)(-2{,}71\ V)$$
$$= +262\ kJ/mol$$

Si invertimos el sentido de la reacción sabemos que el signo de ΔG° cambiará y que corresponde a un cambio en el signo del potencial de la Ecuación (12.13). Este proceso tiene un ΔG° negativo (y un E° positivo) y, por tanto, tiende a ser espontáneo:



$$Na(s) \longrightarrow Na^+(aq) + e^- \qquad \Delta G^\circ = -262\ kJ/mol \tag{12.13}$$

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{-nF}$$

$$= \frac{-262\ kJ}{-1 \times 96{,}5\ kJ/V}$$

$$= +2{,}71\ V$$

Ahora en solución acuosa ¿qué es lo que se puede reducir con el sodio? o dicho de otra forma ¿qué sustancia es la que puede ganar los electrones cedidos por el sodio en la Ecuación (12.13)? Sabemos, por la discusión anterior en la Sección 12.1 que la respuesta es el agua. Una rápida observación de la Tabla 12.2 nos muestra que la reducción del agua a ion hidróxido (acuoso) e hidrógeno gas presenta un potencial normal de reducción de −0,83 V. Cuando

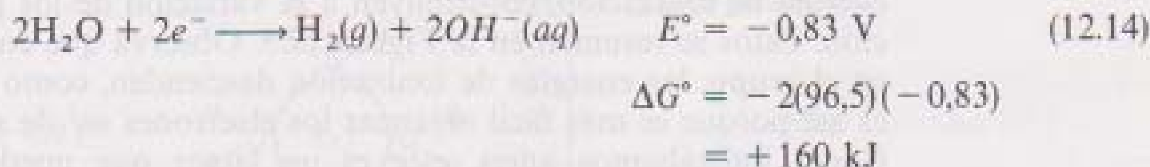
Intercambio de energía libre	Reacción de espontaneidad	Potencial de reducción
$\Delta G^\circ > 0$	Reacción no espontánea tal y como está escrita. Es espontánea en sentido inverso	$E^\circ < 0$
$\Delta G^\circ = 0$	Reacción en equilibrio, no es espontánea en ningún sentido	$E^\circ = 0$
$\Delta G^\circ < 0$	Reacción espontánea tal y como está escrita	$E^\circ > 0$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Figura 12.4. Relaciones entre los potenciales de reducción, el intercambio de energía libre y la espontaneidad de una reacción.

cambiamos estas dos semirreacciones ¿se confirma la teoría que ya sabíamos por la práctica de que el sodio reacciona espontáneamente con agua para producir hidrógeno gas? Esto es, ¿obtenemos un E° positivo que corresponde a un ΔG° negativo? El cálculo se muestra a continuación.

Semirreacción de reducción: Cuando el agua se reduce, capta dos electrones:



$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq) \qquad E^\circ = -0{,}83\ \text{V} \qquad (12.14)$$

$$\Delta G^\circ = -2(96{,}5)(-0{,}83) = +160\ \text{kJ}$$

Semirreacción de oxidación: Para suministrar los dos electrones para la reducción del agua, debemos duplicar la semirreacción para el sodio:

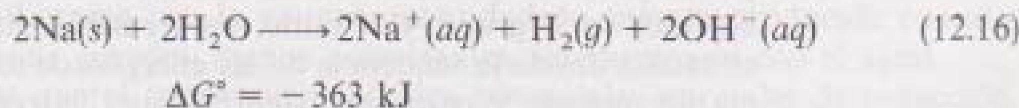


$$2 \times [\text{Na}(s) \longrightarrow \text{Na}^+(aq) + e^-] \qquad E^\circ = +2{,}71\ \text{V} \qquad (12.15)$$

$$\Delta G^\circ = -2(96{,}5)(2{,}71) = -523\ \text{kJ}$$

(Observa que el duplicar la semiecuación no afecta al valor de E°. La tendencia a ganar o perder electrones no depende de cuántas moléculas de la sustancia se vean implicadas. La cantidad de energía libre desprendida, sin embargo, *sí* depende de los moles de la sustancia que interviene.)

Sumando las dos semirreacciones se obtiene la siguiente reacción neta con un valor negativo para ΔG°:



$$2\text{Na}(s) + 2H_2O \longrightarrow 2\text{Na}^+(aq) + H_2(g) + 2OH^-(aq) \qquad (12.16)$$

$$\Delta G^\circ = -363\ \text{kJ}$$

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{-nF} = \frac{-363\ \text{kJ}}{-(2)(96{,}5\ \text{kJ/V})} = 1{,}88\ \text{V}$$

Como vemos los cálculos (que obtienen un valor negativo de ΔG° y positivo de E°) concuerdan con el resultado experimental. El sodio metal reducirá al agua para producir hidrógeno gas e iones hidroxilos acuosos (todos en condiciones normales). Resultados parecidos se obtienen para todos los metales alcalinos. Todos ellos son buenos agentes reductores.

Ahora podemos pasar a considerar las *tendencias* en los potenciales de reducción del Grupo 1A. Antes de estudiar los valores de E° en profundidad, pregúntate qué tendencias supones que hay. Por ejemplo, de los seis elementos del grupo, ¿crees que el litio será el más fácil o el más difícil de oxidar? ¿En qué factores te basas para creer esto? Ahora veamos los valores de E° en la parte izquierda de la Figura 12.5. Como se muestra, el litio tiene el potencial de reducción negativo más bajo. Como sabemos, esto indica que tiene la menor tendencia a reducirse o la mayor tendencia a oxidarse. ¿Te sorprende este resultado? Muy bien podría ser así, en particular si has basado principalmente tu suposición en las energías relativas de ionización de los elementos. El litio tiene la mayor energía de ionización y por tanto, se tiende a concluir que debe ser el más difícil de oxidar, no el más fácil.

Para ver por qué el litio es el más fácilmente oxidable de los metales alcalinos y para entender las tendencias globales de los potenciales normales de reducción en el grupo, necesitamos fijarnos en algunos factores, tales como tamaño iónico, densidad de carga y poder de polarización que, junto con la energía de ionización, contribuyen a la variación de los potenciales de reducción. Estos se resumen en la Figura 12.5. Observa que conforme descendemos en el grupo, las energías de ionización descienden, como esperábamos, y esto es así porque es más fácil arrancar los electrones ns^1 de sus átomos gaseosos. Como indicábamos antes, este es un factor que puede haberte llevado a predecir que el litio iba a ser particularmente difícil de oxidar. También podría llevarte a predecir (equívocamente, como veremos) que los metales alcalinos serían más fáciles de oxidar conforme se desciende en el grupo.

El tamaño iónico, sin embargo, es otro factor particularmente importante que tiene una gran influencia en la tendencia de los potenciales de reducción. No nos sorprendería si piensas que los cationes de los metales alcalinos aumentan en tamaño al descender en el grupo. Como consecuencia las densidades de carga [relaciones carga-radio (Z/r)] y el poder polarizante de estos cationes disminuyen. Esto nos lleva a un descenso en la fuerza de las interacciones de estos cationes con las moléculas de agua de su entorno. Considerando esta cadena de hechos, podríamos llegar a creer (esta vez acertadamente) que el litio debería ser el más facilmente oxidable, ya que su catión hidratado interacciona muy fuertemente con el agua de hidratación que le rodea en una solución acuosa. Extrapolando estas tendencias para el grupo completo, se podrá predecir que los metales alcalinos serán más difíciles de oxidar según bajemos en el grupo. Por tanto, para resumir hasta este punto, tenemos una situación donde la tendencia de las energías de ionización indican una tendencia decreciente a oxidarse, mientras que las consideraciones al tamaño nos llevan a una conclusión opuesta.

La Figura 12.5 nos muestra cómo se resuelven estas prediciones contradictorias. Se indican tres regiones en la parte baja de la derecha de la figura.

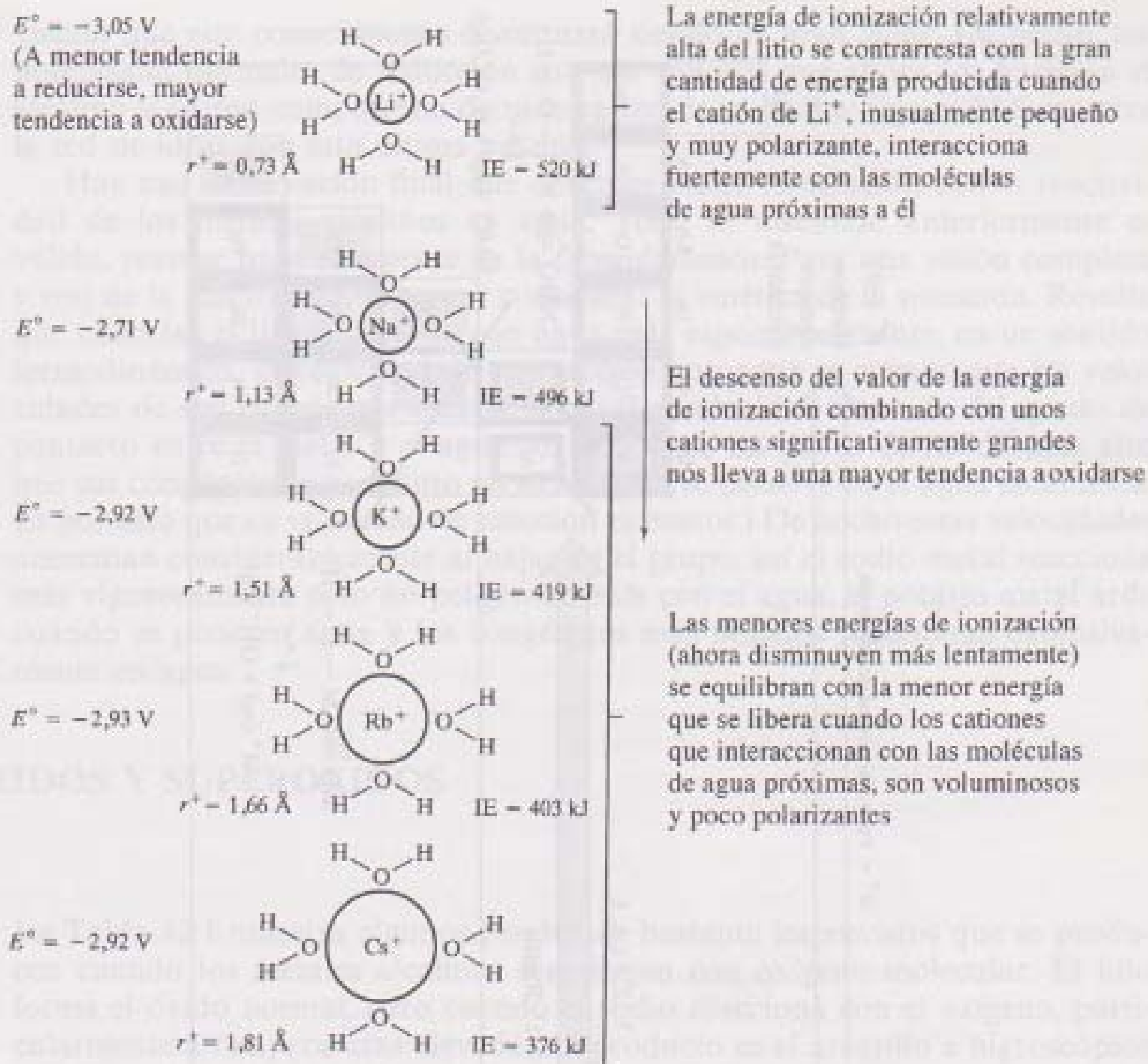


Figura 12.5. Tendencias del potencial normal de reducción relacionado con la energía de ionización, radio iónico, poder polarizante y la energía que se produce por la interacción con moléculas de agua (Sólo se muestran cuatro moléculas de agua rodeando a cada ion para mayor claridad.)

En la parte alta del grupo domina el catión litio de tamaño inusualmente pequeño. A pesar de su gran energía de ionización, la gran estabilidad de los cationes hidratados del litio hacen que este elemento sea relativamente fácil de oxidar. A la mitad del grupo, el factor más importante es el rápido descenso de la energía de ionización, y los elementos sodio, potasio y rubidio (muy poco abundante) son, sucesivamente, más fáciles de oxidar. En la parte más baja del grupo, el descenso en la energía de ionización se vuelve menos pronunciado y parece equilibrarse con la pequeña cantidad de energía producida cuando los cationes más grandes, menos polarizantes, interaccionan con el agua.

Así vemos que el conocimiento de los potenciales normales de reducción en soluciones acuosas nos da otra herramienta con la que analizar la química de los metales alcalinos. Conforme vayamos discutiendo en los próximos siete capítulos, la química de grupo de los otros elementos representativos, iremos

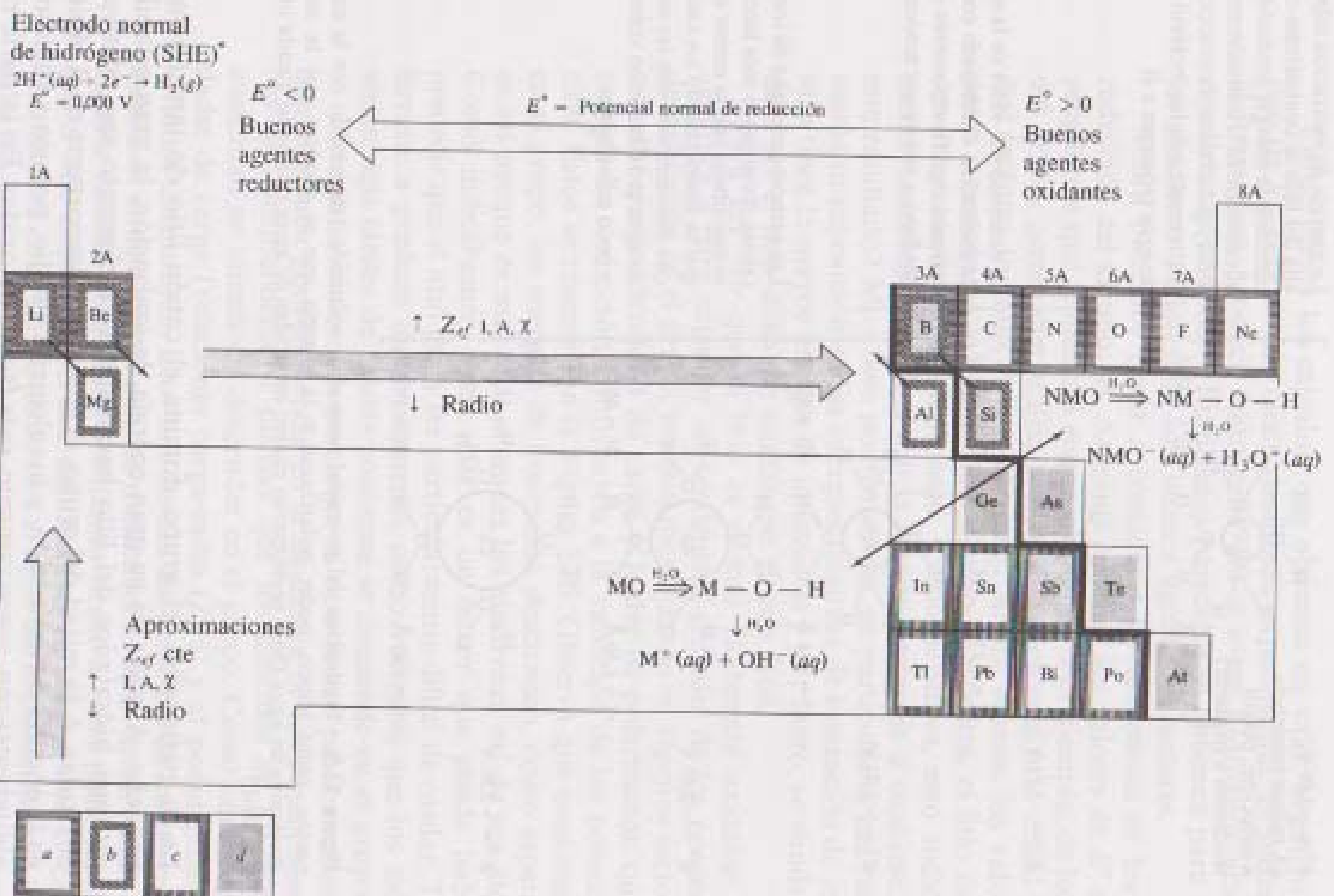


Figura 12.6. Los siete componentes de la red de ideas interrelacionadas. Tendencias de los potenciales normales de reducción junto a la tendencia de las propiedades periódicas, carácter ácido-base de los óxidos de los metales y de los no metales, (*a*) principio de singularidad, (*b*) el efecto diagonal, (*c*) el efecto del par-inerte y (*d*) la división metal-no metal.

* SHE del inglés *Standard Hydrogen Electrode*.

viendo que este conocimiento continuará siendo de gran valor. De hecho, los potenciales normales de reducción son tan valiosos que ahora los haremos el séptimo y último componente de nuestra red de ideas. La Figura 12.6 muestra la red de ideas con esta última adición.

Hay una observación final que debemos hacer en relación con la reactividad de los metales alcalinos en agua. Todo lo discutido anteriormente es válido, pero se basa solamente en la *termodinámica*. Para una visión completa y real de la reactividad, debemos considerar la cinética de la situación. Resulta que mientras el litio reacciona con agua más espontáneamente, en un sentido termodinámico, la velocidad de su reacción con agua es menor que las velocidades de sus congéneres más pesados. (La velocidad depende del grado de contacto entre el metal y el agua. El litio tiene un punto de fusión más alto que sus congéneres y por tanto no se funde ni se disuelve en el agua fácilmente. Es por esto que su velocidad de reacción es menor.) De hecho estas velocidades aumentan considerablemente al bajar en el grupo, así el sodio metal reacciona más vigorosamente pero no peligrosamente con el agua, el potasio metal arde cuando se pone en agua y los congéneres más pesados reaccionan explosivamente en agua.

12.4. PEROXIDOS Y SUPEROXIDOS

Peróxidos

La Tabla 12.1 muestra algunos productos bastante imprevistos que se producen cuando los metales alcalinos reaccionan con oxígeno molecular. El litio forma el óxido normal, pero cuando el sodio reacciona con el oxígeno, particularmente a temperaturas elevadas, el producto es el amarillo e higroscópico peróxido de sodio, Na_2O_2. Como se muestra en la siguiente estructura de Lewis, el ion peróxido O_2^{2-} se espera que tenga un orden de enlace uno:



La forma más común del peróxido de sodio es la octahidratada, $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$. Estos hidratos, en los que las moléculas de agua están unidas por puentes de hidrógeno al ion peróxido, son también comunes en los peróxidos de los alcalinotérreos.

Cuando el peróxido de sodio se trata con agua, se forma peróxido de hidrógeno como se muestra en la Ecuación (12.17):



$$Na_2O_2(s) + 2H_2O \longrightarrow H_2O_2(aq) + 2NaOH(aq) \qquad (12.17)$$

El peróxido de hidrógeno puro es incoloro, líquido viscoso que explota violentamente cuando se calienta. Las moléculas individuales de H_2O_2 tienen la estructura que se muestra en la Figura 12.7. Normalmente podría esperarse que hubiera rotación libre sobre un enlace sencillo como el enlace O—O en el peróxido de hidrógeno. En este caso, sin embargo, el enlace O—O es lo

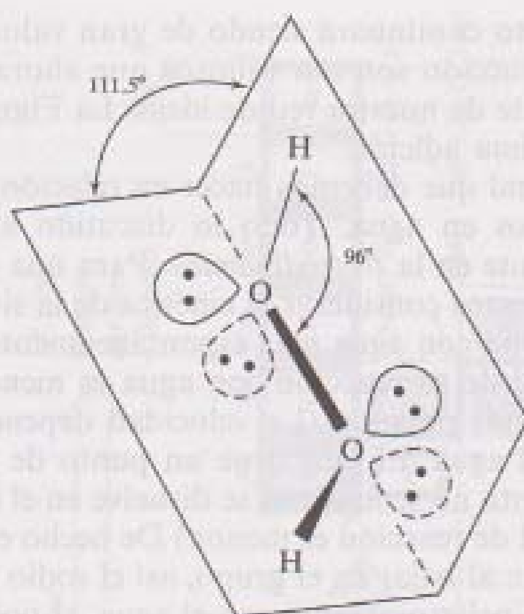


Figura 12.7. La estructura del peróxido de hidrógeno. El ángulo de un grupo O—H con respecto a otro (ángulo diedro) es de 111,5°. El ángulo O—O—H es aproximadamente de 96°. Los pares no enlazantes en el plano se muestran con líneas continuas, mientras que aquellos situados por encima o por debajo del plano se muestran con líneas discontinuas. H_2O_2 es la molécula más pequeña que muestra rotación impedida sobre un enlace sencillo. [Ref. 19.]

suficientemente corto para que los dos pares de electrones no enlazantes de cada oxígeno se repelan si se sitúan demasiado cerca. Por tanto, la configuración más estable de esta molécula tiene un ángulo diedro (formado por un OH respecto al otro) del orden de 111,5° en estado gaseoso y 90° en el sólido cristalino. El peróxido de hidrógeno es la molécula más pequeña que presenta *rotación impedida*, definida aquí como el impedimento a la rotación sobre un enlace sencillo provocado por pares no enlazantes, otros átomos o grupos de átomos. La naturaleza viscosa, como jarabe, de este compuesto se debe a los fuertes enlaces de hidrógeno intermoleculares.

Como se representa en la Ecuación (12.18), el peróxido de hidrógeno se descompone violentamente en agua y oxígeno gas cuando se calienta:



$$2H_2O_2(l) \xrightarrow[\text{catálisis}]{\text{calor o}} H_2O(l) + O_2(g) \tag{12.18}$$

La reacción también es catalizada por una variedad de sales de metales (por ejemplo, Fe, Mn, Cu) al igual que con partículas pulverizadas o trazas de materia orgánica. Esta descomposición es un ejemplo de una *reacción de desproporción*, en la que un elemento de un compuesto es a la vez oxidado y reducido. En este caso, el oxígeno en el peróxido (estado de oxidación −1) se reduce a agua (estado de oxidación −2) y se oxida a oxígeno (estado de oxidación 0). Debido a la naturaleza inestable de esta sustancia, soluciones altamente concentradas son particularmente peligrosas de almacenar, y se deben tomar medidas de seguridad apropiadas. Cuando se deban almacenar las soluciones al 30 por 100 de H_2O_2 se guardarán refrigeradas en botellas de polietileno. La descomposición del H_2O_2 es catalizada por los metales traza del cristal y el oxígeno gaseoso resultante puede provocar un fuerte aumento de presión. Incluso las botellas de polietileno que se utilizan para almacenar estas soluciones, deben estar equipadas con un tapón agujereado para prevenir la deformación de la botella. Es bien sabido que las botellas de polietileno que

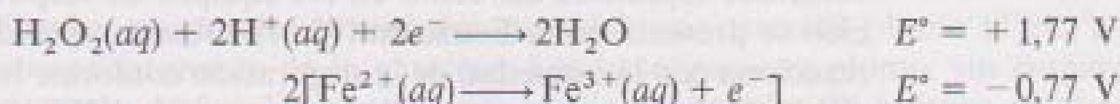
no tienen agujero, se bombean y se mecen de un lado a otro pareciendo que ¡hay alguien deambulando por el almacén!

El potencial de reducción del peróxido de hidrógeno a agua en solución ácida se muestra en la Ecuación (12.19), se da en la Tabla 12.2 y es consecuente con la fuerza moderada del agente oxidante:



$$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O \qquad E^\circ = +1{,}77\ V \qquad (12.19)$$

(Recuerda de la discusión previa que E° positivo se relaciona con una tendencia fuerte a reducirse y por tanto con buenos agentes oxidantes.) Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno puede oxidar el Fe^{2+} a Fe^{3+} como se muestra a continuación:



$$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O \qquad E^\circ = +1{,}77\ V$$
$$2[Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + e^-] \qquad E^\circ = -0{,}77\ V$$



$$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2H_2O \qquad E^\circ = +1{,}00\ V$$

Observa que cuando tenemos una reacción redox ajustada, los potenciales normales de reducción se suman. (Si no estás convencido de esto, debes intentar calcular los ΔG° de cada semirreacción, sumarlos y obtener el ΔG° total y calcular el E° resultante.)

También en la Tabla 12.2 vemos que el H_2O_2 se puede oxidar a O_2 en una solución ácida [Ecuación (12.20)] y puede utilizarse selectivamente como agente reductor:



$$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq) \qquad E^\circ = +0{,}68\ V \qquad (12.20)$$

Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno puede ser oxidado por (o servir como reductor del) permanganato en solución ácida como se muestra a continuación:



$$5[H_2O_2(aq) \longrightarrow O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^-] \qquad E^\circ = -0{,}68\ V$$
$$2[MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O] \qquad E^\circ = +1{,}51\ V$$



$$5H_2O_2(aq) + 2MnO_4^-(aq) + 6H^+(aq) \longrightarrow 5O_2(g) + 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O \qquad E^\circ = +0{,}83\ V$$

De hecho, la última reacción se utiliza para determinar cuantitativamente la concentración desconocida de una solución de peróxido.

Las aplicaciones de los peróxidos incluyen soluciones de peróxido de hidrógeno diluidas (3 por 100) como antiséptico y decolorante para el pelo y soluciones al 30 por 100 como agentes blanqueantes comerciales para harinas, fibras y carnes y como métodos para envejecer artificialmente vinos y licores. El peróxido de hidrógeno y la hidracina (N_2H_4) se han utilizado incluso como combustible de cohetes. (Ver el Capítulo 16 para más detalles sobre la hidracina.)

Superóxidos

Cuando el potasio, rubidio y cesio reaccionan con oxígeno molecular se producen los superóxidos, MO_2. Parece ser que existen relaciones bastante claras entre el tamaño del catión del metal alcalino y la estabilidad de los superóxidos. En las sales de los cationes más pequeños, como los de litio y sodio, el excesivo contacto con los grandes iones superóxido, evidentemente, desestabilizan la estructura. Los cationes más grandes proporcionan un mejor emparejamiento de los tamaños iónicos. No nos sorprende, por tanto, que los superóxidos más estables los produzca el cesio.

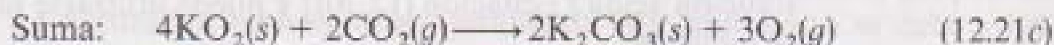
Los superóxidos son útiles para eliminar el dióxido de carbono y la producción de oxígeno en áreas cerradas tales como submarinos, minas y vehículos espaciales así como en los equipos de respiración asistida. La reacción se presenta en la Ecuación (12.21). Observa que el superóxido de potasio reacciona con la humedad de la respiración conforme lo necesita para producir el hidróxido y oxígeno gas. Posteriormente, el KOH absorbe el dióxido de carbono y genera el carbonato y más agua que reacciona con el superóxido de nuevo. La reacción total supone una conversión controlada de dióxido de carbono a oxígeno. Cuantas más veces respiremos (produciendo dióxido de carbono y agua), más oxígeno produciremos.



$$4KO_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4KOH(s) + 3O_2(g) \qquad (12.21a)$$



$$2[2KOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow K_2CO_3(s) + H_2O(l)] \qquad (12.21b)$$



$$\text{Suma:} \quad 4KO_2(s) + 2CO_2(g) \longrightarrow 2K_2CO_3(s) + 3O_2(g) \qquad (12.21c)$$

12.5. REACCIONES Y COMPUESTOS DE INTERES POR SUS APLICACIONES

Tanto el sodio como el potasio son bastante abundantes en la superficie terrestre (2,6 y 2,4 por 100), y el potasio debido a su mayor solubilidad y por tanto más adaptado a la vida vegetal, es menos común en el mar. Y lo que es más, el potasio es tan vital para las plantas que su aplicación más importante es como fertilizante, normalmente en forma de cloruro o sulfato. Ciertamente esta tecnología no es nueva. Hace siglos, los granjeros sabían que dispersar cenizas de madera por sus campos hacía que los cultivos crecieran mejor. Ahora reconocemos que era el potasio de estas cenizas el principal responsable de este efecto. Tanto los iones sodio como potasio están presentes en las plantas y en los animales y son esenciales para las funciones bioquímicas normales, en particular para el mantenimiento de las concentraciones de los iones a través de las diferentes membranas celulares, funciones enzimáticas y la transmisión de los impulsos nerviosos.

La forma de actuación del litio para el tratamiento de *trastornos bipolares* (término que reemplaza al antiguo maniacodepresivos) parece estar relacionado con la función del sodio y del potasio en el organismo. Estos pacientes

pasan por estados alternos de alegría y rabia, seguidos de una profunda depresión. Estos altibajos parece que se relacionan con la sobreexcitación o subexcitación de las terminaciones nerviosas que liberan neurotransmisores. El litio administrado como carbonato, es con diferencia el tratamiento más efectivo para esta enfermedad. Aunque queda mucho por investigar, parece ser que el litio controla y nivela el desencadenamiento de los impulsos nerviosos y por tanto reduce bruscamente los grandes cambios emotivos.

Como podemos suponer por la discusión anterior, los metales alcalinos se han considerado como agentes reductores en aplicaciones diversas. El sodio se ha utilizado para producir cromo, manganeso y aluminio a partir de sus óxidos, y titanio y circonio de sus cloruros. Estas rutas para obtener metales libres, sin embargo, han sido sustituidas durante mucho tiempo por otros métodos. Hasta hace relativamente poco tiempo una aleación de sodio-plomo se utilizaba en grandes cantidades para fabricar tetraetil plomo (TEL)[3], un aditivo antidetonante de la gasolina. Las gasolinas con plomo, sin embargo, han quedado desfasadas por razones medioambientales. El hidruro de aluminio y litio, $LiAlH_4$, se mantiene como un agente reductor común, en particular en síntesis orgánica.

Otras aplicaciones electroquímicas de los metales del Grupo 1A son la utilización de litio en pilas y de cesio en células fotoeléctrias. Las pilas de litio, en las que el metal actúa como ánodo y se oxida fácilmente a iones litio por diversos sistemas catódicos en disolventes no acuosos, tienen la ventaja de su ligero peso, pequeño tamaño, buena vida media y su muy elevada potencia. Estas pilas se pueden construir con tamaños muy pequeños que se pueden instalar en un chip de memoria de un ordenador o en un marcapasos cardiaco. La investigación actual se centra en la producción de una pila de litio recargable. El cesio, debido a su energía de ionización extremadamente baja, se puede ionizar utilizando luz visible. Esto hace a este metal útil en las células fotoeléctricas en las que un rayo de luz produce una corriente eléctrica que, por turnos, se puede utilizar para desarrollar diversas tareas, tales como activar una alarma antirrobo o leer información codificada o impresa en tarjetas perforadas o paquetes de información.

Otras aplicaciones de estos elementos se basan en la ventaja de sus propiedades nucleares. Por ejemplo, un método extendido para establecer la edad de los primeros pobladores es el procedimiento del potasio-argón, desarrollado en la década de los años cincuenta. El potasio 40 tiene una vida media de mil trescientos millones de años y se desintegra por emisiones β^- o β^+ como se muestra en las Ecuaciones (12.22) y (12.23):



$$^{40}_{19}K \xrightarrow{\beta -} {}^{0}_{-1}e + {}^{40}_{20}Ca \qquad (89\,\%) \qquad (12.22)$$



$$^{40}_{19}K \xrightarrow{\beta +} {}^{0}_{+1}e + {}^{40}_{18}Ar \qquad (11\,\%) \qquad (12.23)$$

[3] Del inglés *tetraethyl lead.*

(Como el cuerpo humano contiene alrededor de una libra[4] de potasio y unos pocos cientos de gramos de potasio 40, resulta que ¡alrededor de 500 átomos de potasio 40 se descomponen en el organismo por segundo! El gas argón que resulta se elimina por la piel a la atmósfera.) La desintegración beta positiva es la responsable de la cantidad relativamente alta de argón gas que hay en la atmósfera. Cuando el magma volcánico se extiende y se enfría, el argón gaseoso comienza a acumularse. Algunas rocas tienen una estructura lo suficientemente a prueba de fugas como para que este argón quede retenido y, conociendo la vida media citada, se puede utilizar para obtener la fecha del evento volcánico. Y también para establecer la fecha de cualquier resto encontrado en este estrato de la tierra. Por ejemplo, esta fue la técnica empleada para fechar a «Lucy», el homínido *Australopithecus afarensis* que fue encontrado en Etiopía por Donald Johanson en 1974.

Otras aplicaciones de los metales alcalinos relacionados con sus propiedades nucleares, incluyen la utilización del litio 6 y litio 7 en los reactores nucleares para producir tritio, como se muestra en las Ecuaciones (12.24) y (12.25):



$$^{6}_{3}\text{Li} + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{4}_{2}\text{He} + ^{3}_{1}\text{H} \qquad (12.24)$$



$$^{7}_{3}\text{Li} + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{4}_{2}\text{He} + ^{3}_{1}\text{H} + ^{1}_{0}n \qquad (12.25)$$

El tritio estaría rápidamente disponible en reactores de fusión. (Véase Capítulo 10, pág. 308, para más detalles sobre la fusión como una fuente de energía alternativa para el futuro).

12.6. TEMA SELECCIONADO PARA TRATAR EN PROFUNDIDAD: SOLUCIONES DE METALES EN AMONIACO

Aunque las soluciones de los metales alcalinos y alcalinotérreos (excepto berilio) en amoníaco líquido se estudiaron por primera vez en la década de 1860, ha sido recientemente cuando se han conocido los detalles de su estructura. Estas soluciones tienen algunas propiedades bastante peculiares. Por ejemplo, las soluciones comienzan siendo de un color azul-oscuro, pero una fase de color bronce comienza a flotar en la superficie conforme se añade metal. Con el tiempo, la fase bronce, que tiene las propiedades de un metal líquido, predomina. Si el amoníaco se evapora de una solución de un metal alcalino, el metal de partida se recupera. La evaporación de soluciones preparadas con metales del Grupo 2A da lugar a «amoniacatos» de fórmula $M(NH_3)_x(s)$.

El color azul es independiente del metal utilizado. Hay un notable incremento del volumen y por consiguiente un descenso de la densidad de la solución. La conductividad de la solución es muy parecida a la de distintos electrólitos disueltos en amoníaco. Las soluciones comienzan siendo muy

[4] Una libra = 453,6 g.

paramagnéticas, de acuerdo con el elevado número de electrones desapareados que hay, pero se vuelven diamagnéticas y posteriormente de nuevo paramagnéticas cuando se le añade metal.

¿Cuál es la explicación de estas propiedades? La Ecuación (12.26) representa la formación de soluciones. Observa que (*am*) se utiliza de forma análoga a (*aq*) cuando se trata de estas soluciones.



$$M(s) \xrightarrow{NH_3(l)} \underbrace{M(NH_3)_x^+}_{M(am)^+} + \underbrace{[e(NH_3)_y]^-}_{e(am)^-} \qquad (12.26)$$

La formación del catión aminado no es particularmente sorprendente, pero el segundo producto, denominado el electrón aminado (o en general el electrón solvatado) es más bien inesperado. El color azul parece que se debe a esta especie. (¿Significa esto que los electrones solvatados son azules?) El electrón se encuentra aparentemente en una cavidad de la estructura del amoníaco líquido como se muestra en la Figura 12.8. Observa que las cavidades están formadas por enlaces de hidrógeno entre las moléculas de amoníaco y son los responsables del incremento del volumen y del descenso de la densidad de la solución en comparación con la del solvente puro. Los espines electrónicos individuales se disponen de forma paralela pero a veces forman pares que se representan como $e_2^{2-}(am)$ y que llevan a un intermedio diamagnético.

Estas soluciones no son particularmente estables y se vuelven excepcionalmente buenos agentes reductores de un electrón. Cuando cualquier impureza, clavo oxidado o polvo o cualquier cosa con un área superficial elevada, se añade a la solución anterior metal-amoníaco, se producen hidrógeno gas y una amida solvatada, tal y como se muestra en la Ecuación (12.27). (Observa que en este caso el hidrógeno se ha reducido a su estado elemental.)



$$NH_3(l) + e(am)^- \longrightarrow NH_2^-(am) + \tfrac{1}{2}H_2(g) \qquad (12.27)$$

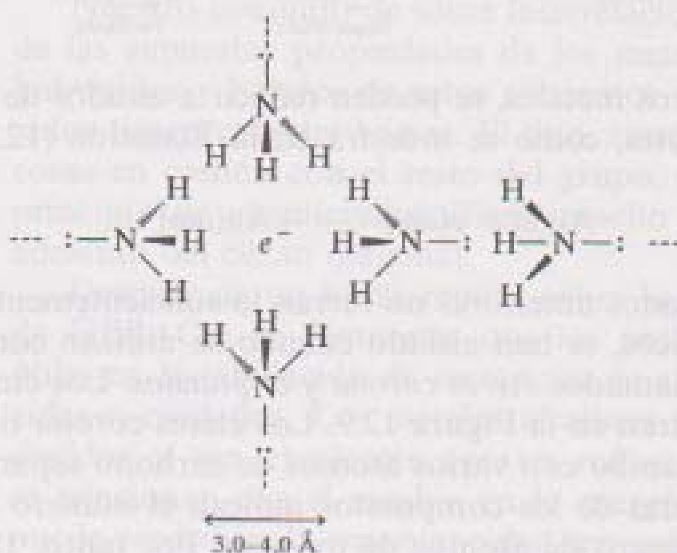
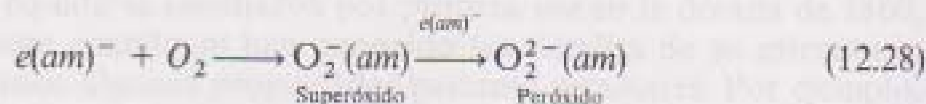


Figura 12.8. El electrón solvatado, o aminado, se coloca en una cavidad dentro de la estructura de enlaces de hidrógeno del amoníaco líquido.

(a) (b) (c)

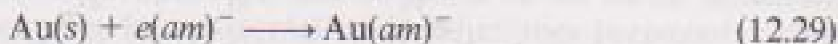
Figura 12.9. Eteres corona y criptandos. (*a*) Una representación de 18-corona-6 mostrando su similitud con un «dibujo» de una corona. (*b*) Un catión de un metal alcalino en la cavidad de un 18-corona-6. (*c*) Un criptando.

Si se añade oxígeno, éste puede reducirse a superóxido (estado de oxidación = $-\frac{1}{2}$) y después a peróxido como se muestra en la Ecuación (12.28):



$$e(am)^- + O_2 \longrightarrow \underset{\text{Superóxido}}{O_2^-(am)} \xrightarrow{e(am)^-} \underset{\text{Peróxido}}{O_2^{2-}(am)} \quad (12.28)$$

Si se añaden otros metales, se pueden reducir a estados de oxidación negativos muy infrecuentes, como se muestra en la Ecuación (12.29) para el oro:



$$\mathrm{Au}(s) + e(am)^- \longrightarrow \mathrm{Au}(am)^- \quad (12.29)$$

Por si los resultados anteriores no fueran lo suficientemente raros, algunos iones realmente únicos, se han aislado cuando se utilizan compuestos estabilizantes especiales llamados *éteres corona* y *criptandos*. Los éteres corona y los criptandos se muestran en la Figura 12.9. Los éteres corona tienen estructuras con forma de gran anillo con varios átomos de carbono separando átomos de oxígeno. Los nombres de los compuestos indican el número total de átomos en el anillo y el número de átomos de oxígeno. Por tanto, 18-corona-6 tiene

seis átomos de oxígeno en un anillo de dieciocho miembros. (El nombre viene del hecho de que estos compuestos se parecen de alguna forma al dibujo de una corona con los átomos de oxígeno en las puntas.) La cavidad de la parte superior de la «corona» varía de tamaño dependiendo del número de átomos de oxígeno. Por tanto, el tamaño de la cavidad puede ajustarse para acomodar cationes metálicos de distintos tamaños. Utilizando 18-corona-6 y cesio, la solución azul oscura del amoníaco líquido se transforma en un sólido paramagnético azul oscuro de fórmula $[Cs(18\text{-corona-}6)]^+ e^-$. ¡Este es un ejemplo de un *electruro*, en el que el contraión es el electrón! Las interacciones ion-dipolo entre el ion metálico y los átomos de oxígeno parcialmente negativos, mantienen unido el catión complejo.

Los criptandos, contienen átomos tanto de nitrógeno como de oxígeno separados por cadenas carbonadas, están sólo un poco más escondidos (!), pero forman algunos compuestos incluso aún más extraños y raros. 2,2,2-criptando es la parte derecha por la que se une al catión sodio. Las soluciones de etilamina (simplemente una molécula de amoníaco con un átomo de hidrógeno sustituido por un grupo etil, CH_3CH_2—), sodio y 2,2,2-criptando dan lugar a un compuesto de fórmula $[Na(2,2,2\text{-criptando})]^+Na^-$, que tiene una forma aniónica del sodio que se denomina, lógicamente, «sodiuro» (?). El catión potasio es un poco mayor para el criptando, por lo que el análogo $[K(2,2,2\text{-criptando})]^+K^-$, contiene un anión «potasiuro», menos estable. En general los aniones de los metales alcalinos se denominan *alcalinuros*.

RESUMEN

Los metales alcalinos fueron descubiertos por sujetos peculiares utilizando nuevas técnicas. El temerario Davy aisló el potasio y el sodio por electrólisis de sales fundidas, el joven sueco Arfwedson identificó el litio por análisis cuantitativo, el rubidio y el cesio se identificaron espectroscópicamente por Bunsen y Kirchhoff, mientras que Perey preparó diminutas cantidades de francio por métodos radioquímicos.

Nuestro conjunto de ideas interrelacionadas nos ayuda a razonar muchas de las supuestas propiedades de los metales alcalinos. Los hidruros, óxidos, hidróxidos y haluros de estos elementos son iónicos. Los óxidos y los hidróxidos tienen caracter básico. El litio, aunque es un metal alcalino con muchas cosas en común con el resto del grupo, es en realidad un buen ejemplo del principio de singularidad. Tiene mucho en común con el magnesio, como adelanto del efecto diagonal.

Después de un breve repaso sobre la oxidación y la reducción (¡PEOAR da GERAO!), se demuestra que los potenciales normales de reducción son útiles en la tabulación de sustancias de acuerdo con su tendencia a ser reducidas u oxidadas. Los metales alcalinos tienen una baja tendencia a ser reducidos y son excelentes agentes reductores. Los potenciales de reducción se relacionan con el cambio en la energía libre de una reacción y por tanto puede predecirse la espontaneidad termodinámica. El análisis de los potencia-

les normales de reducción establece todavía otro criterio más con el que verificamos que el litio es singular en su grupo.

Algunos de los metales alcalinos (y alcalinotérreos) forman peróxidos y superóxidos cuando se combinan con oxígeno molecular. El sodio y el potasio forman peróxido, que a menudo son sólidos hidratados. El peróxido de sodio es una fuente útil de peróxido de hidrógeno, la molécula más pequeña que presenta rotación impedida. El peróxido de hidrógeno se desproporciona violentamente cuando se calienta, es un agente fuertemente oxidante, pero puede ser un agente reductor moderado. Los peróxidos se utilizan para muchas cosas, por ejemplo, como antisépticos moderados y blanqueantes o como combustible para cohetes. Los metales alcalinos más voluminosos (potasio, rubidio y cesio) forman superóxidos. El superóxido de potasio se utiliza en equipos de respiración asistida (artificial).

Otras aplicaciones prácticas de los metales alcalinos y sus compuestos incluyen el sodio y el potasio en los sistemas vivos, el litio como tratamiento de los desórdenes bipolares (maníaco depresivos), el sodio elemental y los compuestos de litio como agentes reductores, el litio en una nueva generación de pilas, el cesio en sistemas fotoeléctricos, el potasio-argón para calcular la edad y el litio como una fuente de tritio, combustible en la denominada economía del hidrógeno.

Las soluciones de metales alcalinos (y alcalinotérreos) en amoníaco líquido presentan algunas propiedades peculiares que pueden ser atribuidas a la presencia de electrones solvatados. El electrón solvatado es un excelente agente reductor de un-electrón y se puede utilizar para producir peróxidos, superóxidos y metales con estados de oxidación negativos. Los compuestos tales como éteres corona y criptandos de los metales alcalinos en amoníaco y solventes parecidos producen electruros muy raros y alcalinuros.

PROBLEMAS

12.1. Según la información suministrada en los Capítulos del 10 al 12, coloca las principales contribuciones de Arfvedson, Bunsen, Davy, Cavendish, Kirchhoff, Lavoisier, Mendeleev y Priestley por orden cronológico.

12.2. ¿Cuántos metales alcalinos se habían descubierto en la época en que Mendeleev publicó su primera tabla periódica en 1869?

12.3. ¿Por qué nos referimos a una pila como una *pila voltaica* cuando describimos el experimento de Davy para producir sodio y potasio? (*Sugerencia*: Comienza por un buen diccionario).

12.4. ¿Qué pasaría si añadiéramos el indicador fenolftaleina a agua con sodio metal? Especifica ¿a qué color, si es que vira a alguno, viraría la fenolftaleina? Interpreta brevemente el resultado. (*Sugerencia*: Los colores de los indicadores se pueden encontrar en cualquier buen libro de texto de química general o analítica).

12.5. ¿Por qué al añadir cloruro de calcio al cloruro de sodio disminuimos el punto de fusión de este último?

12.6. A pesar de que el francio es el producto de la desintegración alfa del actinio, la mayor parte del núcleo del actinio se desintegra por emisiones beta negativas. Escribe una ecuación para este proceso.

12.7. El Francio 223 se desintegra tanto por la vía de emisión alfa como beta. Escribe ecuaciones para estos dos procesos.

12.8. Representa los valores de (*a*) radio atómico, (*b*) energía de ionización, (*c*) afinidad electrónica y (*d*) electronegatividad para los elementos del Grupo 1A frente al número atómico. Discute las ligeras anomalías que presenta el rubidio respecto de estas propiedades.

12.9. Hemos observado que los hidróxidos de los metales alcalinos se vuelven bases más fuertes conforme descendemos en el grupo. Sin embargo, incluso el hidróxido de sodio se considera que está completamente ionizado en solución acuosa. ¿Podríamos medir las diferentes basicidades de los hidróxidos de los metales alcalinos en soluciones acuosas? ¿Qué otro tipo de solventes podría darnos más información sobre las basicidades relativas de estos compuestos? Explica brevemente tu respuesta.

12.10. Escribe una ecuación que represente la reacción entre el óxido de potasio y el agua.

12.11. Describe, someramente, dando algunas condiciones experimentales, cómo se podría preparar el yoduro de litio, sodio y potasio. Escribe una ecuación general para estas síntesis como parte de tu respuesta.

12.12. Escribe una ecuación que represente la reacción entre el hidruro de sodio y agua.

12.13. Al nitruro de litio, Li_3N, a menudo se le denomina nitruro *salino*. Basándonos en las discusiones previas sobre hidruros y óxidos, discute brevemente esta denominación.

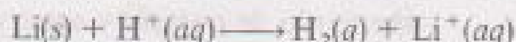
12.14. Si el nitruro de sodio existiera, ¿sería más o menos *salino* que el nitruro de litio? Razona tu respuesta.

12.15. Basándote en tu propia experiencia ¿es el cloruro de sodio higroscópico? ¿Podría ser tan higroscópico como el cloruro de litio? Explica brevemente tu respuesta.

12.16. Explica con tus propias palabras la regla nemotécnica PEOAR da GERAO.

12.17. ¿Por qué el potencial normal de reducción del $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ es cero voltios?

12.18. Considera la reacción entre los iones litio e hidrógeno en solución:



$$Li(s) + H^+(aq) \longrightarrow H_2(g) + Li^+(aq)$$

(*a*) Divide la reacción global en semirreacciones.
(*b*) Identifica los agentes reductor y oxidante.
(*c*) Ajusta cada semirreacción y la reacción global.
(*d*) Calcula E° e ΔG° para la reacción global.

12.19. Basándote en los potenciales normales de reducción, ¿crees que el cloro gas podría ser un agente reductor o un agente oxidante? Razona brevemente tu respuesta.

12.20. Basándote en el análisis de los potenciales normales de reducción, ¿sería más o menos difícil electrolizar cloruro de litio a litio metal o cloruro de sodio a sodio metal?

12.21. Explica con tus propias palabras por qué (*a*) los potenciales normales de reducción del potasio, rubidio y cesio son tan similares y (*b*) por qué el potencial normal de reducción del litio es tan diferente de los tres anteriores.

12.22. Termodinámicamente, el litio es menos estable en agua que el sodio, pero cinéticamente, el litio es más estable. Explica brevemente la diferencia.

12.23. ¿Crees que el peróxido de hidrógeno es soluble en agua? ¿Por qué? Explica brevemente tu respuesta.

12.24. Relaciona la rotación impedida del peróxido de hidrógeno con el principio de singularidad.

12.25. El compuesto H_2S_2, a pesar de no ser particularmente estable, no muestra rotación impedida. Explica brevemente por qué.

12.26. El peróxido de hidrógeno puede prepararse haciendo reaccionar peróxido de bario con una solución acuosa de ácido sulfúrico. Escribe una ecuación para esta reacción.

12.27. Escribe las dos semirreacciones para la descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno diatómico. Ajusta la ecuación. Utilizando la Tabla 12.2, calcula E° para la reacción global.

12.28. Las reacciones de desproporción algunas veces se denominan reacciones de auto-oxidación. Explica brevemente por qué.

12.29. Utilizando los potenciales normales de reducción, decide si el peróxido de hidrógeno se puede utilizar para oxidar Co^{2+} a Co^{3+} en una solución acuosa ácida.

12.30. Utilizando los potenciales normales de reducción, decide si el peróxido de hidrógeno se puede utilizar para oxidar el cerio(III) a cerio(IV).

12.31. Utilizando los potenciales normales de reducción, decide si el sodio metal se puede utilizar para reducir el Al^{3+} a aluminio metal.

12.32. ¿Podría utilizarse peróxido de hidrógeno para oxidar sodio metal? Basa tu respuesta en la utilización de los potenciales normales de reducción.

12.33. El peróxido de hidrógeno puede actuar como agente oxidante o como agente reductor dependiendo a quién se enfrente. ¿Cómo actuaría si se enfrentara con (*a*) permanganato, MnO_4^-, (*b*) Yoduro, $I^-(aq)$? Escribe las ecuaciones que representan estas reacciones.

12.34. Determina los estados de oxidación de los átomos de oxígeno del ion superóxido.

12.35. Divide en dos semirreacciones la siguiente ecuación para la reacción entre el superóxido de potasio y agua y ajústala. (*Sugerencia*: Determina el papel de los iones potasio en esta reacción.)



$$KO_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow KOH(s) + O_2(g)$$

12.36. El superóxido de potasio es particularmente útil en los equipos de respiración asistida, responde al metabolismo del usuario. Explica cómo se produce esta respuesta.

12.37. Hay evidencias de que el litio puede ser efectivo en el tratamiento de desórdenes bipolares porque regula el intercambio magnesio-calcio en el organismo. ¿Podría tener sentido desde el punto de vista de un químico inorgánico? ¿Por qué?

12.38. El sodio metal se prepara por electrólisis de cloruro de sodio a metal y cloro gas. Utilizando los potenciales de reducción de la Tabla 12.2, calcula E° y ΔG° para esta reacción.

12.39. El sodio se puede utilizar para reducir óxidos de (*a*) cromo(III) y (*b*) aluminio(III) a metal. Escribe las ecuaciones ajustadas para estos procesos.

12.40. El sodio se puede utilizar para reducir cloruro de (*a*) titanio(IV) y (*b*) circonio(IV) a metal. Escribe las ecuaciones ajustadas para estos procesos.

12.41. En la siguiente reacción global se muestra una reacción sistemática para una prometedora batería de litio. Escribe las semirreacciones para esta reacción e identifica los agentes oxidante y reductor. (*Sugerencia*: El producto contiene el ion ditionito, $S_2O_4^{2-}$.)



$$2Li(s) + 2SO_2(g) \xrightarrow[\text{no acuoso}]{\text{Solvente}} Li_2S_2O_4(s)$$

12.42. Explica con tus propias palabras cómo se utiliza el método potasio-argón para calcular fechas.

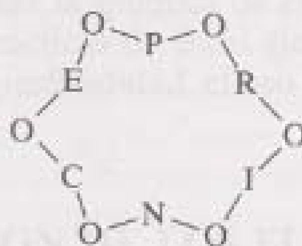
12.43. (*a*) El cesio 137 es un producto de la fisión nuclear. Se desintegra por la vía de emisión beta negativa con una vida media de unos treinta años. Escribe una ecuación para este proceso.

(*b*) Se cree que los productos de la fisión deberían acumularse durante un tiempo de unas veinte veces la vida media antes de que su radiactividad deje de ser peligrosa. ¿Durante cuánto tiempo deberíamos almacenar al cesio 137?

12.44. Enumera cuatro propiedades características de las soluciones metal-amoníaco de los metales alcalinos y resume en pocas palabras cómo cada propiedad se deriva del modelo físico o teórico de estas soluciones.

12.45. Dibuja la estructura del éter corona 12-corona-4. Reflexiona sobre su utilidad en la formación de electrodos de cesio de la misma forma que lo hace el 18-corona-6.

12.46. Nombra el siguiente compuesto. (*Sugerencia*: ¡Cuidado, es una pregunta de pega!)



12.47. Ni $[Cs(2,2,2\text{-criptando})]^+$ ni $[Li(2,2,2\text{-criptando})]^+$ existen. Reflexiona el por qué.

12.48. Nombra los aniones de cada uno de los metales alcalinos.

CAPITULO

13

GRUPO 2A: LOS METALES ALCALINOTERREOS

Este capítulo continúa nuestro viaje por los elementos representativos. Los metales alcalinotérreos[1] (berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario y radio) son similares a los metales alcalinos en que sus compuestos se conocían desde la antigüedad, pero la mayor parte de los metales no fueron aislados hasta el siglo XIX. En ambos grupos el congénere más pesado es raro y radiactivo. De nuevo empezaremos con el relato histórico de sus descubrimientos para, a continuación, pasar a trabajar con la red de ideas que nos permita predecir y racionalizar las propiedades del grupo. La ley periódica, el principio de singularidad, el efecto diagonal y el carácter ácido-base de los óxidos y, en menor medida, los potenciales normales de reducción son las partes más importantes de la red necesarias para organizar la química de este grupo. Por último, una sección sobre las aplicaciones prácticas de estos elementos y sus compuestos, seguida por un tema tratado en profundidad, el uso comercial de los compuestos de calcio.

13.1. DESCUBRIMIENTO Y SEPARACION DE LOS ELEMENTOS

La Figura 13.1 nos da información sobre los descubrimientos de los metales alcalinotérreros superpuesta a la gráfica del número de elementos conocidos frente al tiempo. Observa que aunque sus compuestos se conocían desde la antigüedad, la mayoría de estos elementos han sido aislados en el siglo XIX.

[1] Según la IUPAC, sólo son alcalinotérreos Ca, Sr, Ba y Ra. El Be y el Mg son alcalinos, pero no térreos.

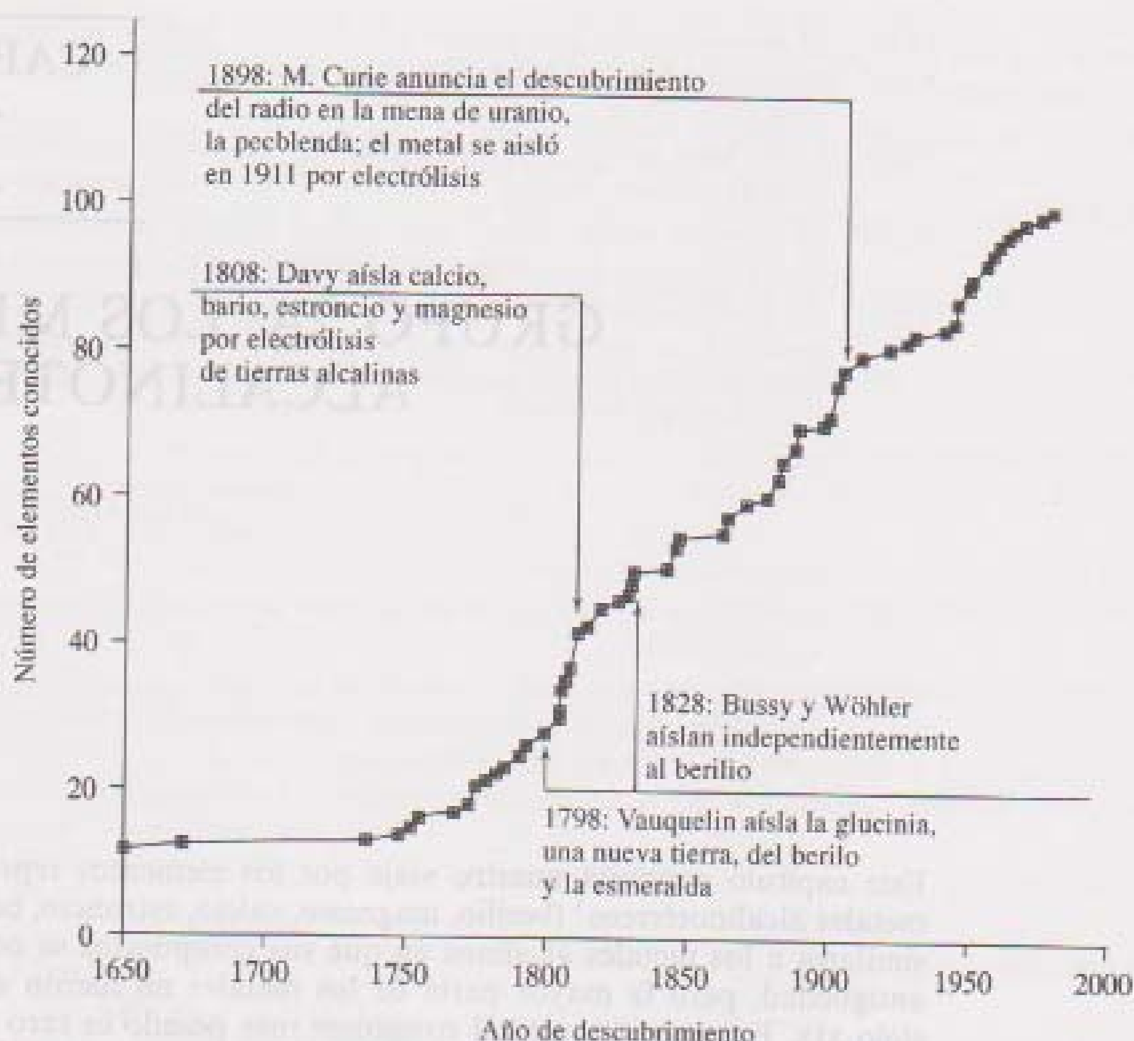
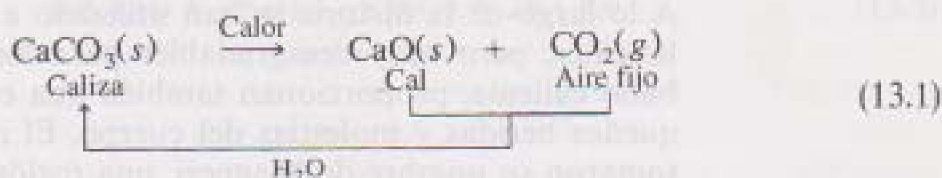


Figura 13.1. El descubrimiento de los metales alcalinotérreos superpuesto en la gráfica del número de elementos conocidos frente al tiempo.

Los egipcios utilizaban yeso, lo que hoy en día conocemos como sulfato cálcico hidratado, para la argamasa y el estuco en las pirámides de Giza, los templos de Karnak y la tumba de Tutankamon. Los romanos utilizaron calizas y mármol, carbonato de calcio, para sus magníficos edificios. Su mortero lo preparaban con arena y cal (óxido de calcio obtenido de calizas quemadas o calcinadas). Cuando no había mármol disponible, como sucedía en el norte de Europa, se utilizaban bloques de arenisca preparados con un mortero de cal obtenido de margas (también carbonato de calcio) que, después de extraerlo, se dejaba en grandes cuevas. Hoy, algunas de estas cuevas en la provincia de Champagne en Francia se han utilizado para almacenar millones de botellas de un vino blanco chisporroteante y burbujeante llamado como la provincia de origen.

La cal es una *tierra*, que para los místicos alquimistas de la Edad Media (no confundir con los autoritarios químicos de mediana-edad), era una sustancia sólida que no fundía y no se transformaba en otra sustancia al arder. Los álcalis (del árabe *al-qili*, que significa «cenizas de barrilla», una planta que crece en marismas salinas) se conocían por tener un gusto amargo y la capa-

cidad de neutralizar ácidos. Los álcalis que no se fundían fueron, por tanto, denominados alcalinotérreos e incluían la barita (BaO), berilia (BeO), cal (CaO), magnesia (MgO), y la estronciana (SrO). La mayor parte de los químicos del siglo XVIII, pensaban que estas tierras eran elementos, pero Lavoisier supuso (correctamente), que eran óxidos. Joseph Black, un químico escocés, descubrió en la década de 1750 que la caliza, cuando se calentaba para producir cal, liberaba también «aire fijo» (aire que podía fijarse o inmovilizarse en una forma sólida) lo que hoy conocemos como dióxido de carbono. Recuerda que Priestley utilizó este aire para fabricar agua carbónica. Las relaciones entre caliza, cal y dióxido de carbono se muestran en la Ecuación (13.1):



$$\underset{\text{Caliza}}{CaCO_3(s)} \xrightarrow{\text{Calor}} \underset{\text{Cal}}{CaO(s)} + \underset{\text{Aire fijo}}{CO_2(g)} \qquad (13.1)$$

Esta reacción es reversible y permite entender cómo la cal húmeda, cuando se expone al dióxido de carbono del aire, se puede convertir en una caliza parecida a una roca, que se puede utilizar como mortero.

Calcio, bario y estroncio

¿Quién creéis que fue capaz de aislar metales de estas tierras alcalinas? Quién más que Sir Humphry Davy, flamante por su éxito de aislar sodio y potasio. Resultó que era más difícil aislar los metales 2A pero, con la ayuda del trabajo realizado por Berzelius y Pontin, le fue posible, en 1808, electrolizar cal húmeda en presencia de óxido de mercurio para hacer una amalgama, es decir, una aleación de mercurio, con la que obtuvo calcio metal de color blanco-plateado con dificultad. Hoy el calcio se prepara por electrólisis de $CaCl_2$ fundido en presencia de CaF_2 que se añade para disminuir el punto de fusión, como se muestra en la Ecuación (13.2). El nombre *calcio*, inventado por Davy, viene del latín *calx*, que significa «cal».



$$CaCl_2(l) \xrightarrow[CaF_2(l)]{\text{electrólisis}} Ca(l) + (g) \qquad (13.2)$$

La tierra de bario u óxido de bario es de alta densidad y por ello se denominó *barita* (del griego *barys*, que significa «pesado»). La diferenció por primera vez de la cal Karl Scheele en 1774 mientras esperaba que la acreditación de su descubrimiento del oxígeno fuera publicada (ver Capítulo 11, página 318). Davy también aisló bario metal por electrólisis de barita en 1808. El metal en sí mismo es bastante ligero, así que el nombre de bario despista un poco, pero es un error histórico muy asentado. Recuperando nuestra fe en el recuerdo histórico, el estroncio y su óxido, estronciana, derivan sus nombres

de Estroncia, Escocia, donde se encontró un mineral raro en una mina de plomo. Davy obtuvo el metal (en 1808, su año excelente) por electrólisis del cloruro (obtenido de la disolución del mineral de Estroncia con ácido clorhídrico) mezclado con cloruro de potasio.

Magnesio

A comienzos del siglo XVII se descubrió en Epsom, Inglaterra, un agua amarga que provocaba la curación de las úlceras de la piel. Epsom pronto se convirtió en el emplazamiento de un famoso balneario. Las *sales de Epsom*, obtenidas de este agua y de otros manantiales, son predominantemente $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. A lo largo de la historia se han utilizado a menudo como *purgantes*, es decir laxantes, pero muy desagradables para los gustos actuales. Añadidas a un baño caliente, proporcionan también una conocida solución que remedia pequeñas heridas y molestias del cuerpo. El magnesio y su óxido, la magnesia, tomaron su nombre de Magnesi, una región de Tesalónica, Grecia, patria del legendario Aquiles y de Jason, el de los Argonautas que buscaba el vellocino de oro. Magnesia fue uno de los primeros orígenes de los minerales que contenían al elemento. Davy (¿podrías adivinar en qué año?) aisló una pequeña cantidad de metal blanco-grisáceo de la electrólisis de esta tierra. El, en un principio denominó al metal «magnium» en lugar de magnesio porque pensó que posteriormente se podría confundir con manganeso. Estaba en lo cierto, pero no parece que el nombre propuesto por él hubiera sido mucho mejor.

En 1831, Antonio-Alejandro-Bruto Bussy, un químico y farmacéutico francés, desarrolló un metódo mejor para preparar magnesio calentando el cloruro con potasio en atmósfera inerte como se muestra en la Ecuación (13.3):



$$MgCl_2(s) + 2K(s) \xrightarrow{\text{calor}} 2KCl(s) + Mg(s) \qquad (13.3)$$

El cloruro de magnesio se obtiene fácilmente y en grandes cantidades del agua de mar, y este método se utiliza todavía hoy en día. Un segundo método actual es el proceso de la ferrosilicona, en el cual mezclas de carbonatos fundidos se hacen reaccionar con una aleación de hierro y silicio como se muestra en la Ecuación (13.4):



$$\underbrace{CaCO_3 \cdot MgCO_3}_{\text{Dolomita}} + FeSi \longrightarrow Fe + Ca_2SiO_4 + Mg(l) \qquad (13.4)$$

Berilio

El mineral berilo se conoce desde la antigüedad. Presenta una variedad de colores dependiendo de las impurezas que tenga. El azul claro o el verde azulado «aguamarina» es berilo con cantidades traza de hierro, mientras que el verde oscuro o esmeralda presenta pequeñas cantidades de cromo. La

similitud entre las esmeraldas y las otras formas del berilo fue la razón por la que el químico francés Louis Nicolas Vauquelin en 1789 desarrolló un cuidadoso análisis cuantitativo que demostró la presencia de un nuevo alcalinotérreo. Debido al sabor dulce de sus sales, Vauquelin denominó a esta tierra «glucina» del griego *glykys*, «dulce». (¡Un momento! ¡No sigas los pasos del temerario Humphry Davy! *No* intentes probar las sales de berilio. No sólo son dulces, también son extremadamente tóxicas, como discutiremos en la Sección 13.3.) Friedrich Wöhler y Bussy, independientemente, aislaron por primera vez este metal en 1828, reduciendo el cloruro con potasio, como se observa en la Ecuación (13.5). Wöhler prefirió el nombre de berilio a glucinio porque las sales de otros metales, como el itrio, son también dulces.



$$BeCl_2(s) + 2K(s) \longrightarrow Be(s) + 2KCl(s) \qquad (13.5)$$

Radio

La historia del trabajo de María Sklodowska Curie para aislar el radio de la ganga del uranio, la pecblenda, es una de las más notorias de la historia de la química. Emigró de Polonia para estudiar en la Sorbona en 1891, conoció al profesor Pierre Curie y se casó con él en 1895. Es relevante que Pierre rápidamente se dio cuenta de su extraordinario talento y dejó su trabajo sobre la dependencia del magnetismo con la temperatura para convertirse en su ayudante. La existencia de rayos procedentes de varios minerales de uranio había sido establecida por Becquerel en 1896, pero fue Marie Curie quien acuñó la palabra *radiactividad* del latín *radius*, que significa «rayo». Después del nacimiento de su primer hijo en 1897, Marie comenzó a investigar en la radiactividad de varios minerales de uranio. Encontró que algunos de ellos eran mucho más activos de lo que deberían ser basándose solamente en su contenido en uranio. Enunció la teoría de que estos minerales debían contener muy poca cantidad de uno o varios elementos desconocidos de una radiactividad extraordinariamente intensa. En 1898, los Curie lograron anunciar el descubrimiento de dos elementos, a los que denominaron polonio, en honor del país de Marie y radio (de *radius*).

Siete toneladas de ganga de uranio denominada pecblenda se necesitaron para producir un solo gramo de radio. La misma pecblenda era demasiado cara para que los Curie pudieran comprarla en cantidades suficientes, así que tuvieron que trabajar con los residuos que dejaba la ganga una vez procesada en la mina. Después de pagar de su propio bolsillo este residuo marrón extraído de las minas de St. Joachimsthal (en lo que hasta hace poco era Checoslovaquia), lo procesaban en un cobertizo pobremente equipado que se encontraba en un callejón de París. Trabajando con cantidades aproximadas a cien libras, laboriosamente redujeron el material a bario insoluble y a carbonato y sulfato de radio, hasta que finalmente en 1902, aislaron 0,120 g de cloruro de radio casi puro.

En junio de 1903, Marie Curie obtuvo su doctorado. En diciembre, ella, Pierre y Becquerel compartieron el Premio Nobel de física por su estudio sobre

la radiactividad. En 1911, Marie recibió el Premio Nobel de química por la separación de radio y polonio.

En aquella época nadie sabía lo peligroso que era la radiactividad. El radio es un emisor de rayos alfa extremadamente poderoso, como se muestra en la Ecuación (13.6):



$$^{226}_{88}\text{Ra} \xrightarrow{\alpha} {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{222}_{86}\text{Rn}(g) \qquad (13.6)$$

Sus emisiones son tan intensas que constantemente ioniza el aire que lo rodea, produciendo incandescencia. (La Figura 13.2 muestra una fotografía de varios gramos de brumuro de radio ¡obtenida con su propia luz!) Los Curie escribieron que ¡al regresar a su cobertizo-laboratorio por la noche veían los distintos trozos resplandeciendo en la oscuridad! El radio permanece permanentemente ionizado, emite poderosos rayos a través de la materia, y ¡quema la carne humana sin sentir calor cuando se toca! Los Curie estuvieron constantemente sometidos a esta radiación ionizante, y el cuaderno de laboratorio de Marie no está hoy en día disponible para consulta directa debido a que permanece contaminado por los materiales con los que ella y su marido trabajaron prácticamente todos los días. Incluso separatas de su tesis, publi-

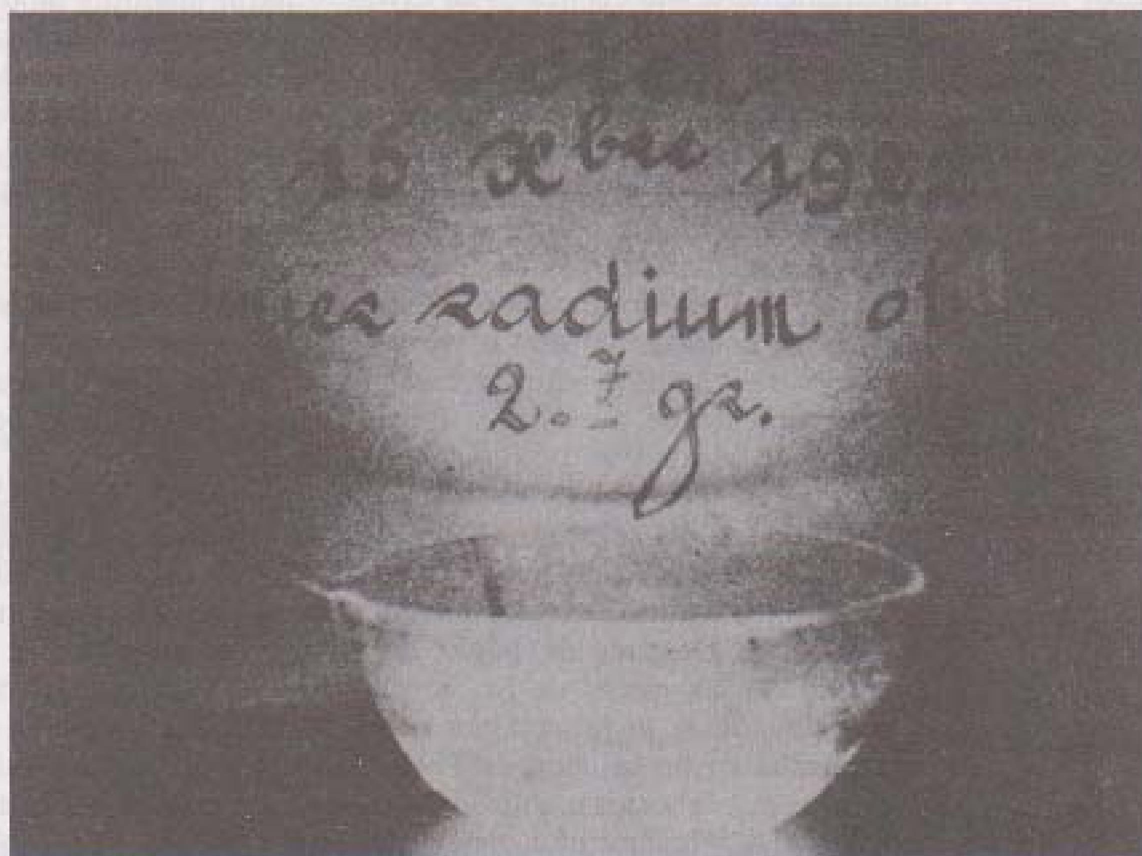


Figura 13.2. Fotografía de 2,7 g de brumuro de radio, obtenida con su propia luz el 15 de octubre de 1922. [*De R. Wolke, «Tesis Doctoral de Marie Curie: Preludio de un Premio Nobel», J. Chem. Educ.*, **65**(7): 561 (1988). Publicado con permiso de los Archivos de Pierre y Marie Curie, París.]

cada en Gran Bretaña en 1903, debieron ser analizadas ya que podrían haberse utilizado en laboratorios contaminados de radiactividad en todo el mundo. No nos extraña por tanto que, Marie Curie muriera de una leucemia inducida por la radiación a la edad de sesenta años.

El radio se puso de moda a principios del siglo XX. Se encontraron numerosas aplicaciones para él, pasando desde un tratamiento contra el cáncer hasta una pintura visible en la oscuridad para esferas de reloj. Desgraciadamente, los trabajadores encargados de pintar la manilla y los números de los relojes con pinceles finos (que metían en su boca para obtener un punto fino) pagaron muy cara la ignorancia de los efectos de la radiactividad. Como se mencionó en el Capítulo 10, el tritio reemplazó al radio en estas pinturas. Debido a sus aplicaciones y a su extremada escasez, el radio pronto se convirtió en extraordinariamente caro. A comienzos de la década de los años veinte Madame Curie no podía permitirse el lujo de comprarlo. Viajó por toda América dos veces, y ¡las mujeres que asistían a sus conferencias le dieron decenas de miles de dólares para que la «dama del radio» pudiera comprar 2 g de radio para poder continuar sus investigaciones sobre el elemento que ella misma había descubierto!

13.2 PROPIEDADES FUNDAMENTALES Y LA RED DE IDEAS

La Figura 13.3 nos muestra los metales alcalinotérreos superpuestos en la red de ideas interrelacionadas. La Tabla 13.1 muestra una serie de propiedades de los elementos del Grupo 2A.

En resumen, sería instructivo comparar los metales alcalinotérreos con los alcalinos. Date cuenta de que en ambos grupos se pueden observar muchas de las variaciones de las propiedades periódicas que cabría esperar. [Sin embargo, también fíjate en que algunas propiedades de los alcalinotérreos (puntos de fusión y ebullición, densidad) muestran algunas irregularidades no explicables fácilmente, ¡incluso con nuestro amplio almacén de conocimientos interrelacionados!] Como era de esperar, el berilio, de igual forma que el litio en su grupo, es el elemento singular. El magnesio, como el sodio, tiene un carácter intermedio y los congéneres inferiores (de ambos grupos) forman series muy parecidas.

Los potenciales normales de reducción, en particular los de los congéneres más pesados, son similares a los de los metales alcalinos más pesados. Todos ellos son buenos agentes reductores. El casi constante valor de E° para el calcio, estroncio, bario y radio refleja un equilibrio en la energías de atomización, ionización e hidratación. (Ver Problema 13.22.) Por supuesto se deben ionizar dos electrones de los alcalinotérreos, pero los cationes $+2$ que se obtienen resultan ser más energéticos cuando interaccionan con agua. En cualquier caso, el equilibrio se mantiene. Una de las diferencias entre los dos grupos es que el potencial normal de reducción del berilio no es el más negativo de los de su grupo, como le pasa al litio en los metales alcalinos. Suponemos (aquí aparece de nuevo) que se debe a que la energía que necesitamos para ionizar al berilio al estado $+2$ no está totalmente compensada

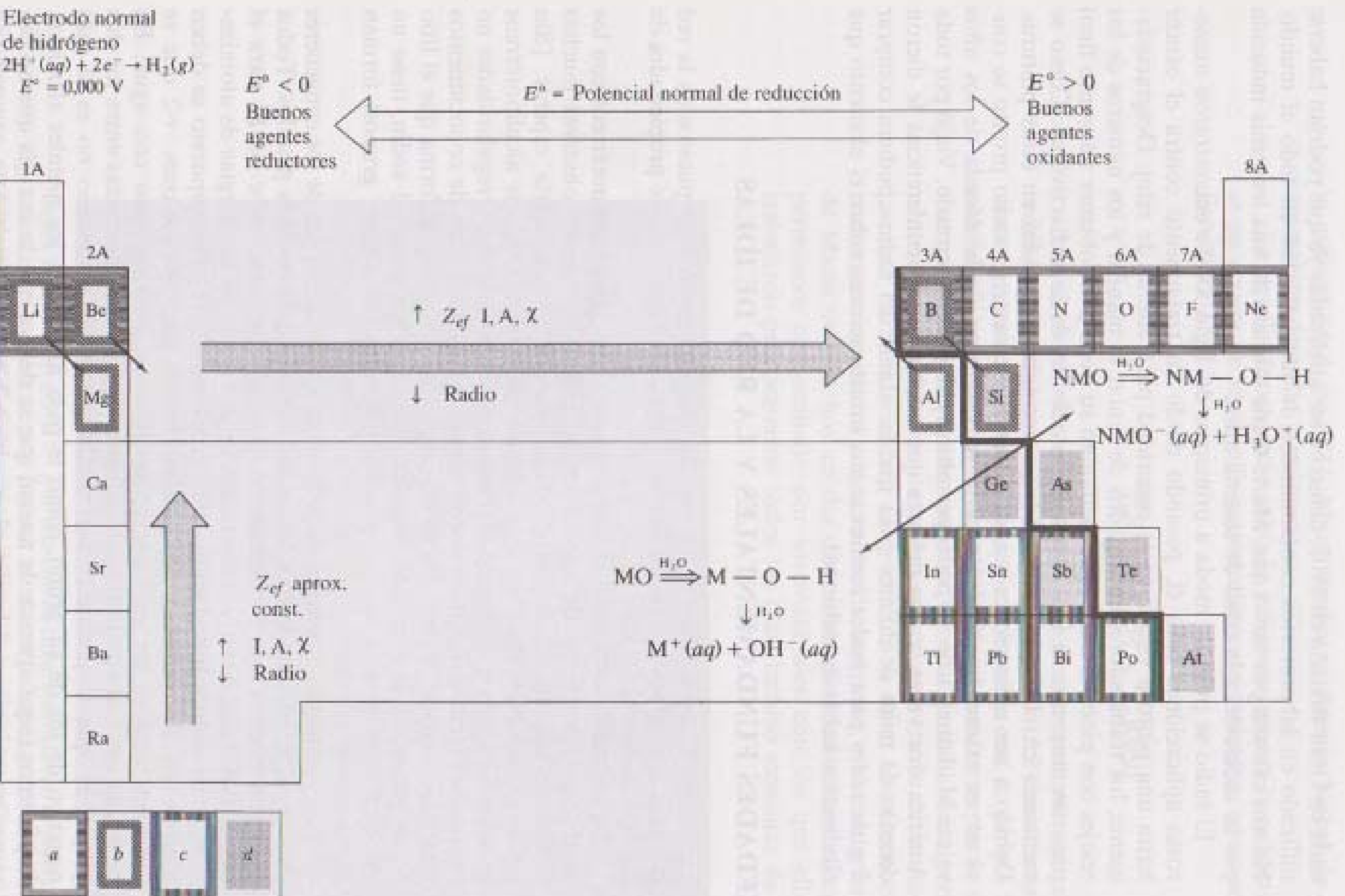


Figura 13.3. Los metales alcalinotérreos superpuestos en la red de ideas interrelacionadas, incluyendo las tendencias de las propiedades periódicas, el carácter ácido-base de los óxidos de los metales y de los no metales, las tendencias de los potenciales normales de reducción, (*a*) el principio de singularidad, (*b*) el efecto diagonal, (*c*) el efecto del par inerte y (*d*) la división metal no metal.

Tabla 13.1. Propiedades fundamentales de los elementos del Grupo 2A. [Ref. 24]

	Berilio	Magnesio	Calcio	Estroncio	Bario	Radio
Símbolo	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Número atómico	4	12	20	38	56	88
Isótopos naturales, A/% abundancia	9/100	24/23,98 26/24,99 26/25,98	40/96,95 42/0,646 43/0,135 44/2,08 46/0,186 48/0,18	84/0,56 86/9,86 87/7,02 88/82,56	130/0,101 132/0,097 134/2,42 135/6,59 136/7,81 137/11,32 138/71,66	226/100
Número total de isótopos	6	8	14	16	20	16
Peso atómico	9,012	24,31	40,08	87,62	137,3	(226)
Electrones de valencia	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Punto de fusión/punto ebullición °C	1.283/2.970	650/1.120	845/1.420	770/1.380	725/1.640	700/1.140
Densidad, g/cm³	1,85	1,74	1,55	2,60	3,51	5
Radio atómico Å	1,12	1,60	1,97	2,15	2,24	
Radio iónico, Shannon-Prewitt, Å (N.C.)	0,41(4)	0,71(4)	1,14(6)	1,32(6)	1,49(6)	
Electronegatividad de Pauling	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9	0,9
Densidad de carga electrónica (carga/radio iónico), unidad de carga/Å	4,9	2,8	1,7	1,5	1,3	
$E°$, V[a]	−1,85	−2,37	−2,87	−2,89	−2,90	−2,92
Estados de oxidación	+2	+2	+2	+2	+2	+2
Energía de ionización kJ/mol	899	738	590	549	503	
Afinidad electrónica, kJ/mol	241	230	154	120	52	
Descubierto por/fecha	Wöhler/Bussy 1828	Davy 1808	Davy 1808	Davy 1808	Davy 1808	Curie 1911
pr[b] O_2	BeO	MgO	CaO	SrO, SrO_2	BaO_2	RaO
Carácter ácido-base del óxido	Anfótero	Base débil	Base	Base	Base	Base
pr N_2	Ninguno	Mg_3N_2	Ca_3N_2	Sr_3N_2	Ba_3N_2	Ra_3N_2
pr halógenos	BeX_2	MgX_2	CaX_2	SrX_2	BaX_2	RaX_2
pr hidrógeno	Ninguno	MgH_2	CaH_2	SrH_2	BaH_2	
Estructura cristalina	ehc	ehc	ecc	ecc	ecc	

[a] $E°$ es el potencial normal de reducción, $M^{2+}(aq) \rightarrow M(s)$.
[b] pr: producto de reacción con.

por la energía desprendida cuando el ion Be^{2+} se hidrata. (Mira el Problema 13.23 para hacer un análisis más completo).

Como en los metales alcalinos, los potenciales normales de reducción para los metales alcalinotérreos indican que estos elementos reaccionarán rápidamente con agua. Dado que los valores de $E°$ se vuelven más negativos conforme descendemos en el grupo, suponemos que su reactividad debe aumentar. Esta predicción termodinámica se sustenta en la química actual. Los metales alcalinotérreos tienen mayor electronegatividad, son más pequeños y menos reactivos que los metales alcalinos, pero, al descender en el grupo progresivamente se vuelven más reactivos con el agua. El berilio no se ve afectado esencialmente ni por el vapor, mientras que el magnesio reacciona lentamente con el vapor (pero no con agua fría) para producir el óxido e hidrógeno gas. El calcio reacciona rápidamente y el bario violentamente incluso con agua fría.

Hidruros, óxidos, hidróxidos y haluros

Siguiendo el precedente sentado en la discusión de los elementos del Grupo 1A, continuaremos ahora con una visión de los hidruros, óxidos, hidróxidos y haluros de este grupo.

Suponemos que el hidruro de berilio (basándonos en el principio de singularidad) y hasta cierto punto el magnesio (basándonos en su similitud diagonal con el litio) son covalentes, mientras que los congéneres más pesados deberían ser iónicos. (Las clasificaciones de los hidruros se mostraron en la Tabla 10.4.) Esta es la hipótesis. El hidruro de berilio no se forma directamente al combinar el elemento con hidrógeno. Es un hidruro polimérico, covalente que se caracteriza por enlaces de un tipo que todavía no hemos enumerado. Se denominan enlaces deficitarios de tres-centros-dos-electrones. Son más comunes en la química del Grupo 3A, también concordante con el efecto diagonal, y se tratarán en profundidad en la Sección 14.5. El hidruro de magnesio tiene un carácter intermedio con un grado importante de carácter covalente. Los hidruros de calcio, estroncio y bario son iónicos como se explicó en el Capítulo 10. Se forman rápidamente por la reacción del metal con hidrógeno gas, y reaccionan con agua para liberar el hidrógeno de nuevo, como se muestra para el calcio en las Ecuaciones (13.7) y (13.8):



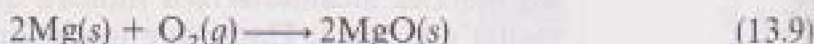
$$Ca(s) + H_2(g) \longrightarrow CaH_2(s) \qquad (13.7)$$



$$CaH_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + H_2(g) \qquad (13.8)$$

Estas reacciones hacen de los hidruros iónicos fuentes portadoras de hidrógeno, útiles para cocinar, en sondas meteorológicas y quizá con aplicaciones en la denominada economía del hidrógeno (ver Sección 10.6). Basándonos también en la Ecuación (13.8), el hidruro de calcio, como se menciona en el Capítulo 10, se utiliza como un agente deshidratante para disolventes orgánicos.

Los óxidos o «tierras» son, como hemos visto, difíciles de fundir. El óxido de berilio es un sólido con un marcado carácter covalente muy parecido al óxido de aluminio y bastante diferente a los óxidos de sus congéneres. Ambos son anfóteros más que básicos (ver Capítulo 11, pág. 332, y Tabla 11.4). El magnesio reacciona violentamente con el oxígeno para formar el óxido como se muestra en la Ecuación (13.9):

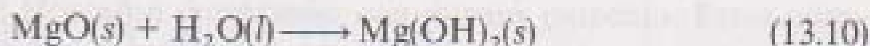


$$2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s) \qquad (13.9)$$

Esta reacción del magnesio con el oxígeno produce una llama brillante y extremadamente caliente y es la base de la aplicación del magnesio como bomba incendiaria, granada, etc. Tanto MgO como BeO se utilizan como *refractarios*, material que es difícil de fundir, reducir o trabajar. El óxido de magnesio se utiliza para cubrir los elementos que se calientan en el tendido eléctrico, ya que tiene un elevado punto de fusión y conduce bien el calor. Los óxidos de calcio, estroncio y bario son iónicos y básicos como se esperaba. El

óxido de calcio, cal, se utiliza para disminuir la acidez de los suelos y de los lagos afectados por la lluvia ácida. Este procedimiento de añadir cal para disminuir la acidez a veces se denomina *abonar*. A elevadas temperaturas el bario reacciona con el oxígeno del aire produciendo el peróxido antes que el óxido. El voluminoso Ba^{2+} forma una estructura más estable con el ion peróxido, de mayor tamaño, que si lo hace con el óxido, de menor tamaño. El peróxido de bario reacciona con agua para generar peróxido de hidrógeno (ver Capítulo 11) y por tanto, como el mismo H_2O_2, sirve como un poderoso agente oxidante y como blanqueante.

Excepto el de berilio, todos los demás hidróxidos son básicos. Como se representa en la Ecuación (13.10), el óxido de magnesio reacciona lentamente con agua para formar el conocido antiácido suave denominado *leche de magnesio*, $Mg(OH)_2$:



$$MgO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) \tag{13.10}$$

La cal CaO, reacciona con el agua para dar «cal apagada», $Ca(OH)_2$. Estos hidróxidos son buenas bases, pero no especialmente solubles en agua. $Ba(OH)_2$ es una base casi tan fuerte como los hidróxidos de los metales alcalinos y se utiliza como base hidrosoluble.

Los haluros de los metales alcalinotérreos se sintetizan rápidamente por la reacción directa (a menudo violenta) de los elementos o, más simple, al tratar los óxidos (o hidróxidos) con el hidrácido apropiado, HX, como se muestra en la Ecuación (13.11) para el brumuro de magnesio:



$$MgO(aq) + 2HBr(aq) \longrightarrow MgBr_2(aq) + H_2O \tag{13.11}$$

Estos haluros son todos de fórmula general MX_2, hecho que demuestra una vez más el grado con el que el estado de oxidación +2 domina la química de estos elementos. (Ver el Capítulo 8 para una discusión termoquímica extensa sobre por qué estos elementos no forman sales ni MX ni MX_3.)

Singularidad del berilio y relación diagonal con el aluminio

Debido al tamaño excepcionalmente pequeño y al elevado poder polarizante del berilio, suponemos que sus compuestos serán más covalentes que los de sus congéneres. Y así sucede. Tal y como acabamos de ver, el hidruro de berilio, el óxido y el hidróxido tienen un carácter predominantemente covalente. De hecho, la idea de un ion Be^{2+} separado es realmente una formalidad, existiendo pocas pruebas de que tal especie pueda realmente existir.

La estructura de los haluros de berilio, BeX_2 se muestra en la Figura 13.4 utilizando (*a*) una estructura de Lewis, (*b*) un diagrama de la geometría lineal de la fase gaseosa como se determina por VSEPRT, y (*c*) una descripción del enlace de valencia. Estos compuestos son deficientes electrónicos característicos, no completan el octete en la estructura de Lewis. Los haluros de berilio son a menudo los primeros que se utilizan para ilustrar los híbridos *sp* en los

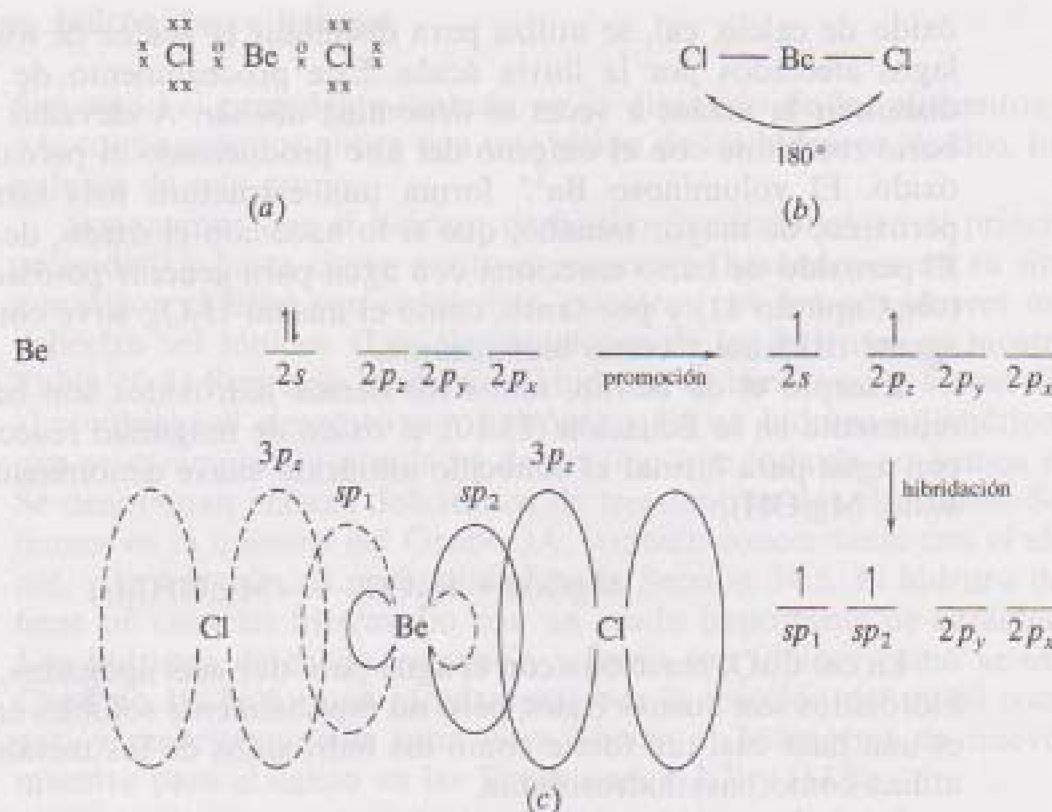


Figura 13.4. El enlace del cloruro de berilio en fase gaseosa se muestra como (*a*) una estructura de Lewis, (*b*) un diagrama VSEPRT de geometría molecular, y (*c*) una descripción de la teoría de enlace de valencia (VBT). En la VBT primero se muestra el estado fundamental y después un electrón se promociona a cualquiera de los tres orbitales 2*p*. Los orbitales 2*s* y 2*p* se combinan para formar dos orbitales equivalentes híbridos *sp*-. El solapamiento entre los orbitales *sp* y los orbitales $3p_z$ de los átomos de cloro produce dos enlaces equivalentes Be—Cl.

cursos de iniciación (ya que responden a la geometría lineal y a la equivalencia de los dos enlaces Be—X en las formas gaseosas de estos compuestos).

No es sorprendente que los compuestos BeX_2 sean excelentes ácidos de Lewis o aceptores de pares de electrones. Por ejemplo, BeF_2 reacciona con dos iones adicionales fluoruro para producir BeF_4^{2-} como se muestra en la Ecuación (13.12):



$$BeX_2 + 2X^- \longrightarrow BeX_4^{2-} \qquad X = F, Cl, Br \tag{13.12}$$

De esta forma, obtenemos un octete alrededor del átomo de berilio. En tales aniones, el átomo de berilio presenta una hibridación sp^3. Una segunda forma de obtener un octete alrededor del átomo de berilio es formando polímeros de cadena infinita del tipo mostrado en la Figura 13.5*a*. Observa que cada átomo de berilio se rodea de cuatro cloros aproximándose a la forma de un tetraedro.

Otro compuesto del berilio que no tiene análogos en sus congéneres más pesados es el acetato básico de berilio que se muestra en la Figura 13.6, donde el átomo de oxígeno del centro se enlaza covalentemente con cuatro átomos de berilio formando un tetraedro. Cada par de átomos de berilio se une por

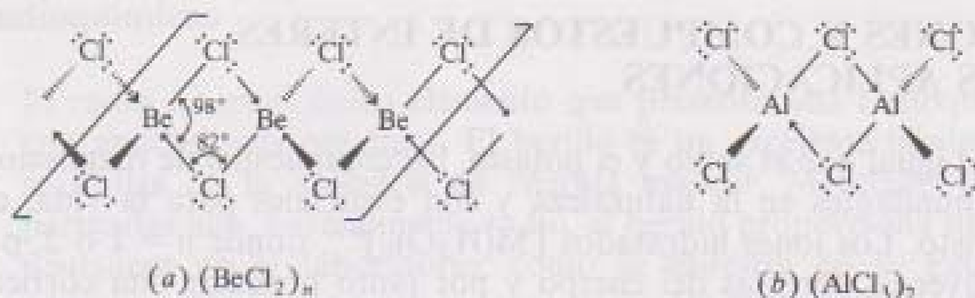


Figura 13.5. (a) Los puentes de cloro entre las moléculas de cloruro de berilio completan un octete de electrones alrededor de cada metal y generan un polímero lineal de cadena infinita $(BeCl_2)_n$. (b) Un puente de cloro similar, en el cloruro de aluminio produce un dímero $(AlCl_3)_2$ o Al_2Cl_6.

un puente de acetato. Existe un compuesto con nitrato parecido. Estos compuestos, predominantemente covalentes, son solubles en solventes no polares, como los alcanos e insolubles en solventes polares, como agua e incluso metanol o etanol.

Recuerda que en la Sección 9.3 (pág. 271 y siguientes) utilizábamos el berilio y el aluminio para presentar el efecto diagonal. No es necesario repetir aquí el razonamiento. Sólo diremos que estos dos elementos tienen mucho en común, entre otras cosas: 1) el berilio se diferencia más fácilmente de sus congéneres que del aluminio; 2) los óxidos de ambos son más anfóteros que básicos; 3) el cloruro de aluminio forma un dímero que estructuralmente se relaciona con los polímeros del haluro de berilio, como se muestra en la Figura 13.5*b*, y 4) la resistencia de estos dos metales a ser atacados por ácidos se debe a la presencia de una resistente película de óxido. No sin satisfacción comenzamos a ver las posibilidades de nuestra red de ideas para explicar todas estas cosas. Observa que el berilio tiene casi tantas similitudes con el zinc como con el aluminio.

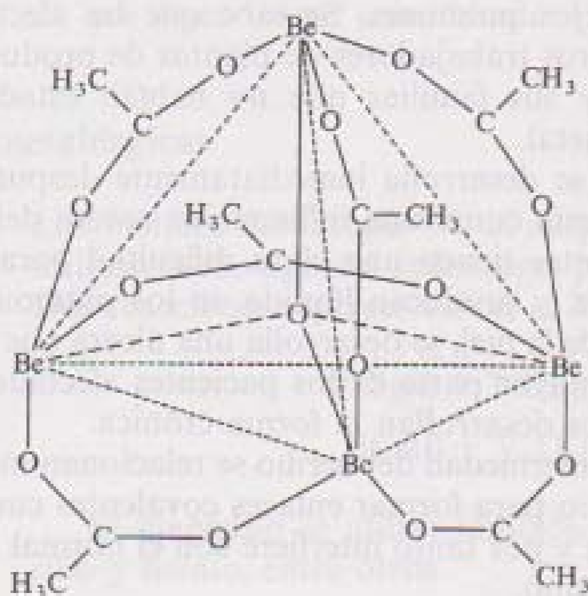


Figura 13.6. El acetato básico de berilio, $OBe_4(CH_3COO)_6$, tiene un oxígeno central unido covalentemente a cuatro átomos de berilio en los vértices de un tetraedro. Los seis iones acetato se extienden sobre las caras del tetraedro. [Adaptado de la Ref. 20.]

13.3. REACCIONES Y COMPUESTOS DE INTERES POR SUS APLICACIONES

Al igual que el sodio y el potasio, los compuestos de magnesio y de calcio son abundantes en la naturaleza y son esenciales para la vida, como ya hemos visto. Los iones hidratados $[M(H_2O)_6]^{n+}$, donde $n = 1$ o 2, pueden atravesar diversas barreras del cuerpo y por tanto producir una corriente eléctrica del tipo necesario para la neurotransmisión. El magnesio es la parte central de la molécula de clorofila, responsable de la fotosíntesis. El calcio es el componente catiónico de los huesos y dientes y es importante en la actividad cardiaca, en la contracción muscular y también en la transmisión del impulso nervioso.

Enfermedad del berilio

El berilio por otro lado es tóxico. La enfermedad del berilio, originalmente denominada «berilosis», se observó por primera vez en los años treinta en plantas de extracción del metal de las menas del berilio en Alemania y Rusia. Al aumentar la comercialización de este metal también ha aumentando la incidencia de esta enfermedad. Se presenta en dos formas, una aguda y otra crónica.

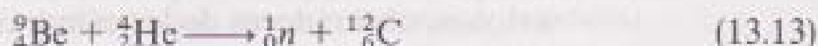
La forma crónica se localiza en las industrias de extracción del metal, de producción de aleaciones, lámparas fluorescentes y de luces de neón (antes de que se sustituyera el fosfuro de berilio que se utilizaba entonces junto a otros compuestos), y más recientemente en las de armas nucleares, industrias eléctricas y de nuevo desarrollo espacial y aeronáutico. Esta forma se desarrolla después de un período de meses e incluso muchos años después de la exposición. Los síntomas incluyen falta de apetito y pérdida de peso y también una ligera afección respiratoria muy parecida a los primeros síntomas de la silicosis. En los estados más avanzados, produce incapacidad y muerte. No es sorprendente que los pacientes también presenten alteraciones graves en el equilibrio cálcico debido a la formación de cálculos cálcicos en el riñón y otros depósitos calcificados en los pulmones. Se sabe que ha afectado también a enfermeras, conserjes y otros trabajadores de plantas de producción de berilio e incluso a miembros de sus familias que no habían estado expuestos al contacto directo con el metal.

La forma aguda, que se desarrolla inmediatamente después de la exposición, a menudo se manifiesta como una inflamación severa del tracto respiratorio superior. Los pacientes tienen una clara dificultad para respirar, desarrollan una tos persistente, y producen líquido en los pulmones. Si el berilio se deposita en una grieta de la piel, se desarrolla una úlcera que sólo cicatrizará si se extrae el metal. La mayor parte de los pacientes afectados por la forma aguda sanan, pero algunos desarrollan la forma crónica.

Las dos formas de la enfermedad del berilio se relacionan más directamente con la capacidad del berilio para formar enlaces covalentes con los átomos de nitrógeno de las proteinas y por tanto interfiere con el normal funcionamiento de las enzimas del organismo.

Aplicaciones radioquímicas

El radio no es el único elemento que presenta una radioquímica relacionada con aplicaciones prácticas. El berilio es un excelente moderador y por tanto se utiliza en la industria de energía nuclear. Mezclado con una fuente de partículas alfa, normalmente radio, el berilio proporciona una buena fuente de neutrones en el laboratorio, como se muestra en la Ecuación (13.13). La correcta interpretación de esta reacción fue lo que llevó a James Chadwick a descubrir el neutrón en 1932. Los neutrones producidos de esta forma fueron también utilizados en los primeros experimentos de Enrico Fermi sobre la fisión del uranio.



$$^{9}_{4}\mathrm{Be} + ^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow ^{1}_{0}n + ^{12}_{6}\mathrm{C} \qquad (13.13)$$

El estroncio 90 es un producto de fisión particularmente problemático debido a: 1) su larga vida media (28,1 años); 2) emisón de partículas beta [ver Ecuación (13.14)], que penetra a través de los tejidos mejor que las partículas alfa, y (3) similitud química con el calcio.

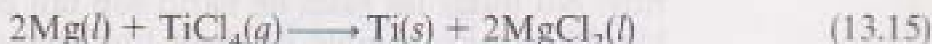


$$^{90}_{38}\mathrm{Sr} \xrightarrow{\beta^-} {}_{0-1}e + ^{90}_{39}\mathrm{Y} \qquad (13.14)$$

Durante las pruebas atmosféricas de las armas nucleares en la década de los años cincuenta, hubo una gran inquietud acerca de si este isótopo pudiera contaminar el suministro de leche y consecuentemente hacer peligrar la salud de los niños cuya estructura ósea se desarrolla rápidamente. (El estroncio puede sustituir al calcio en el tejido óseo.) Más recientemente, esta misma inquietud se renovó debido a que la nube de residuos del desastre de Chernobyl contenía estroncio 90. El problema más serio a largo plazo es la disposición segura de los productos de fisión de larga vida (estroncio 90 y cesio 137) que se producen por consumir los elementos combustibles uranio y plutonio. ¡Deben ser almacenados durante seis siglos (veinte veces la vida media) antes de que dejen de ser considerados peligrosos para el medio ambiente!

Aplicaciones metalúrgicas

Los metales del Grupo 2A, el magnesio en particular y también el calcio, se utilizan como agentes reductores para aislar metales de sus haluros y óxidos. Dos reacciones representativas se muestran en las Ecuaciones (13.15) y (13.16):



$$2\mathrm{Mg}(l) + \mathrm{TiCl_4}(g) \longrightarrow \mathrm{Ti}(s) + 2\mathrm{MgCl_2}(l) \qquad (13.15)$$



$$5\mathrm{Ca}(l) + \mathrm{V_2O_5}(s) \longrightarrow 2\mathrm{V}(l) + 5\mathrm{CaO}(s) \qquad (13.16)$$

El magnesio se utiliza también para aislar aluminio, uranio, circonio, berilio y hafnio, entre otros.

Además de ser fuertes y de baja densidad, la aleaciones de berilio no absorben neutrones y por tanto se utilizan en los reactores nucleares. Las aleaciones de magnesio, también son ligeras y fuertes, y cada vez se utilizan más para aviones, embarcaciones, equipajes, fotografía e instrumentos ópticos, cortadoras de césped, herramientas, etc. Para los ventiladores del Volkswagen «escarabajo», se utilizaron 20 kg de una aleación de magnesio para cada uno de sus motores. Para los ventiladores del ICBM[2], se utilizó una tonelada de la aleación por misil Titán.

Añadiendo un 2 por 100 de berilio al cobre se aumenta hasta seis veces su resistencia. Estas aleaciones se utilizan para interruptores eléctricos, maquinaria, herramientas ligeras que no produzcan chispas utilizadas en la industria del petróleo, y en las partes de movimiento crítico de los motores de los aviones, obturadores de las cámaras, etc. La rápida expansión de la utilización del berilio en aleaciones es lo que hace que el conocimiento de la enfermedad del berilio sea de importancia creciente.

Fuegos artificiales y rayos X

Los metales del Grupo 2A juegan un importante papel en los fuegos artificiales y por tanto en sus aplicaciones. Los fuegos artificiales constan de un oxidante, un combustible, colorantes y varios tipos de agentes de unión. Las sales de potasio, bario y estroncio, tales como nitratos, cloratos, percloratos y peróxidos son agentes oxidantes corrientes. (Ya hemos discutido los peróxidos, en capítulos posteriores investigaremos las propiedades oxidantes de los nitratos, cloratos y percloratos.) Los combustibles incluyen el azufre, carbón, boro, magnesio y aluminio. Los colorantes son normalmente sales de estroncio (escarlata), calcio (rojo ladrillo), bario (verde), cobre (azul-verdoso), sodio (amarillo) y también magnesio metal (blanco). Los gránulos de hierro y aluminio se vuelven chispas doradas y blancas, mientras que los tintes orgánicos son los responsables de los humos coloreados. El titanio en polvo es el que produce el ruido. Las aplicaciones que se relacionan incluyen cartuchos de señales con destellos rojos que se hacen utilizando estroncio y, en otros tiempos, flashes fotográficos de magnesio. ¡Davy podría seguir vanagloriándose de los elementos que él ayudó a aislar!

La tecnología de los rayos X se vio mejorada por la química de los metales del Grupo 2A. El berilio absorbe rayos X sólo en muy pequeña magnitud y por eso se utiliza como ventana en los tubos de rayos X. El sulfato de bario, por otro lado es opaco a los rayos X. Para conseguir una fotografía de buena calidad del tracto digestivo (ver Figura 13.7) se suministra a los pacientes una suspensión de sulfato finamente pulverizado, conocida como «papilla de bario». No todas las sales de bario son tan poco tóxicas como el sulfato insoluble. El cloruro soluble produce fibrilación ventricular, un peligroso fallo del músculo cardiaco.

---

[2] Del inglés *intercontinental ballistic missil*, misil balístico intercontinental.

Figura 13.7. Cuando un paciente bebe papilla de bario, una suspensión acuosa de $BaSO_4$, su tracto digestivo se vuelve opaco a los rayos X y se transforma en un excelente método de diagnóstico. (*Lester V. Bergman & Associates.*)

Agua dura

Las aguas duras contienen iones calcio y/o magnesio. Las aguas blandas no. En concreto, los iones calcio se encuentran en el agua por la disolución del carbonato de calcio en presencia de dióxido de carbono. El dióxido de carbono se encuentra en el suelo superficial debido a la actividad bacteriana. Como el agua de la lluvia se filtra a través del suelo superficial, disuelve y transporta el CO_2 con ella hasta encontrar un depósito de $CaCO_3$. El $CaCO_3$ se disuelve en un proceso de formación de bicarbonato, como se muestra en la Ecuación (13.17):

$$CaCO(s) + CO_2(aq) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq) \quad (13.17)$$

Si hay un depósito concentrado de carbonato, se disolverá formando una gruta caliza, o si se derrumba, un socavón como los que han originado tantos problemas en Florida hace pocos años.

Las aguas duras producen grandes problemas en nuestra sociedad por dos razones. La primera es que cuando se calienta, el carbonato de calcio puede precipitar en la tetera, en el calentador de agua, en las cañerías del agua caliente o en el hervidor. La reacción se representa en la Ecuación (13.18):

$$\underset{\text{Acido}}{HCO_3^-(aq)} + \underset{\text{Base}}{HCO_3^-(aq)} \xrightarrow{\text{calor}} H_2CO_3(aq) + CO_3^{2-}(aq) \quad (13.18)$$

(flecha H^+ de la base al ácido)

$$H_2CO_3(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g)$$

Observa que el ion bicarbonato acuoso, cuando se calienta, reacciona como un ácido o como una base para producir, bien el ion carbonato, bien

ácido carbónico, que se representa con más propiedad como dióxido de carbono disuelto en agua. (¿Has observado alguna vez las pequeñas burbujas de dióxido de carbono que se forman cuando el agua se calienta, antes de hervir?) Los iones carbonato resultantes se combinan con los iones calcio para precipitar carbonato de calcio en forma de escamas o depósitos del tipo mostrado en la Figura 13.8. El carbonato de magnesio se forma por un proceso similar.

Observa que los iones calcio y magnesio, que pueden precipitar por el proceso calorífico anterior, contribuyen a lo que se conoce como *dureza temporal*, mientras que los que permanecen después de calentar contribuyen a la *dureza permanente*.

El segundo inconveniente que presentan los iones calcio y magnesio de las aguas duras, es que reaccionan con el jabón para producir un precipitado gomoso y blanco que se adhiere a la piel, pelo, tuberías y ropas. También obturan los pequeños agujeros de drenaje de los desagües de las lavadoras automáticas. La formación de este precipitado se puede eliminar de dos formas. Una es instalando un ion cambiador para eliminar estos cationes antes de que lleguen al cuerpo o a las lavadoras. La segunda es utilizar un detergente que contenga una molécula de *surfactante* jabonoso así como un *soporte* para evitar la interferencia de los iones de las aguas duras. Hace años, los soportes eran agentes quelantes como los tripolifosfatos que se estudiaron en el Capítulo 6. A estos fosfatos, sin embargo, se les ha acusado de favorecer el crecimiento de algas y en general del rápido envejecimiento de la materia acuática. En la década de los años setenta los fosfatos de los detergentes

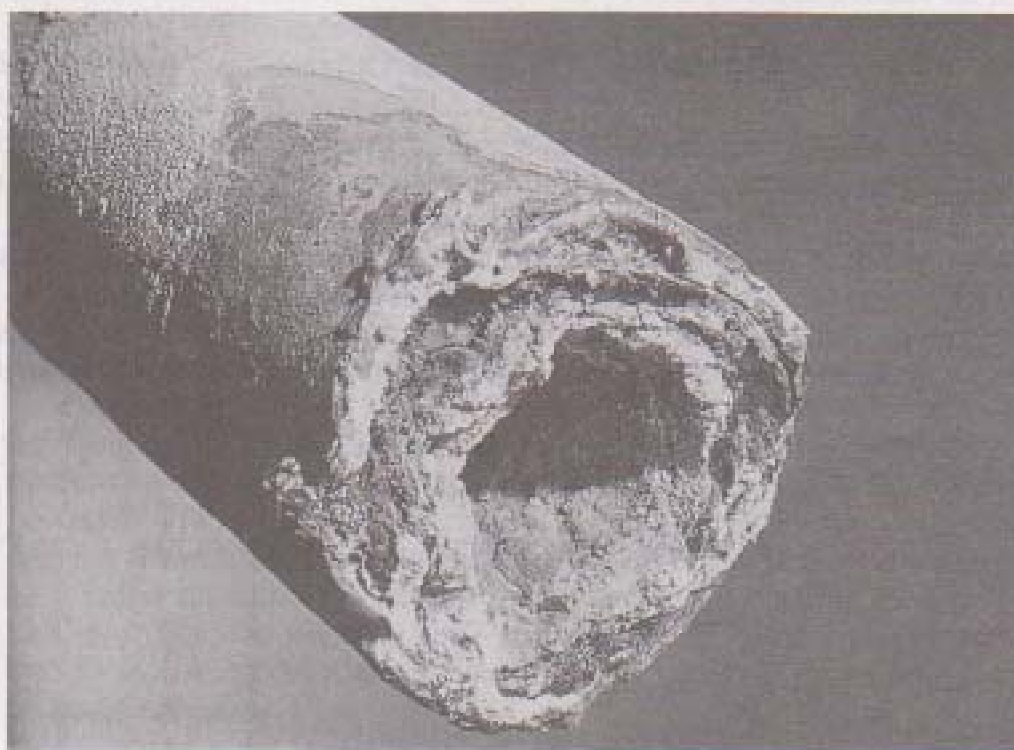


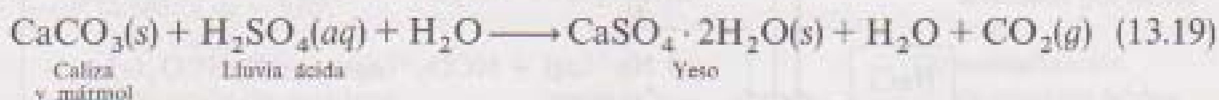
Figura 13.8. Cañería de agua caliente rellena con un depósito predominantemente de $CaCO_3$. (*Betz Industrial.*)

se sustituyeron por *carbonato de sodio suspendido* que simplemente hace precipitar los iones calcio y magnesio como cristalitos granulados de $CaCO_3$ y $MgCO_3$ que no se adhieren ni al cuerpo ni a la ropa ni a las lavadoras.

13.4. TEMA SELECCIONADO PARA TRATAR EN PROFUNDIDAD: APLICACIONES COMERCIALES DE LOS COMPUESTOS DE CALCIO

$CaCO_3$ (calizas)

El carbonato de calcio fue una de las piedras angulares de la economía romana, que aún hoy en día perdura. La caliza y el mármol se siguen utilizando como materiales de construcción, aunque se degraden a yeso, más soluble, debido a la lluvia ácida, como se presenta en la Ecuación (13.19)



$$\underset{\text{Caliza y mármol}}{CaCO_3(s)} + \underset{\text{Lluvia ácida}}{H_2SO_4(aq)} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Yeso}}{CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)} + H_2O + CO_2(g) \quad (13.19)$$

El daño resultante en edificios y estatuas mostrado en la Figura 13.9 algunas veces se denomina «mal de piedra». Veremos también que los compuestos de calcio todavía figuran en formulaciones de argamasa.





Figura 13.9. El efecto del mal de piedra en una estatua de caliza se puede observar en las fotografías tomadas con sesenta y un años de diferencia, en 1908 (izquierda) y en 1969 (derecha). (*Westfälisches Amt für Denkmalpflege, Munich, Alemania.*)

Las Figuras 13.10 y 13.11 resumen muchos de los aspectos comerciales de la química del calcio. La Figura 13.10 muestra las aplicaciones de la caliza, $CaCO_3$. Algunas de ellas se han mencionado en otras partes, pero el proceso Solvay, la chimenea purificadora y el cemento Portland merecen una explicación posterior.

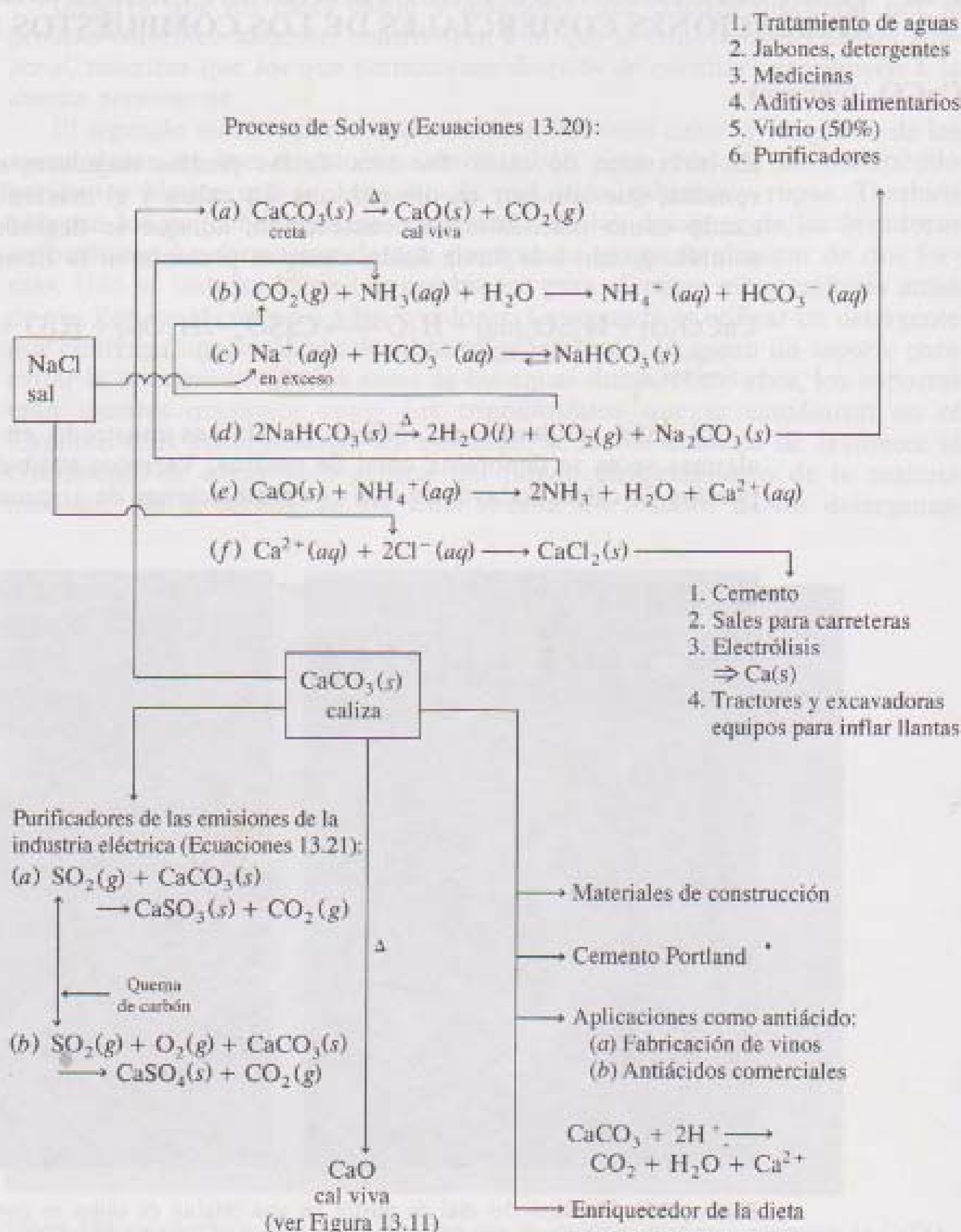


Figura 13.10. Algunas aplicaciones comerciales de las calizas, $CaCO_3$.

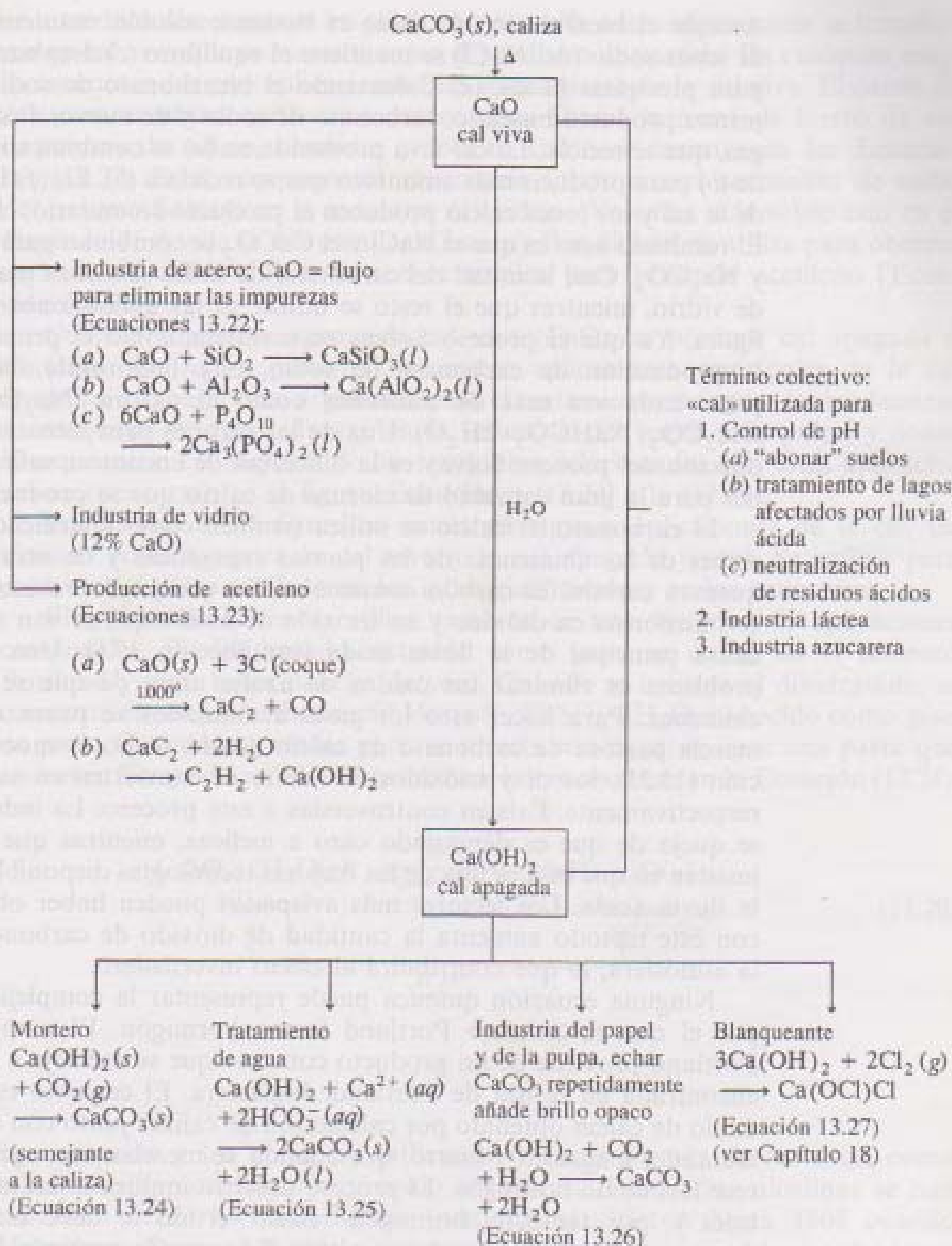


Figura 13.11. Algunas aplicaciones comerciales de la cal viva, CaO, y de la cal apagada, $Ca(OH)_2$.

El proceso Solvay [Ecuaciones (13.20)] para la producción de carbonato sódico comienza: (*a*) a partir de creta o piedra caliza ($CaCO_3$) que se calienta para producir cal viva (CaO) y dióxido de carbono. (*b*) El dióxido de carbono se combina con amoníaco acuoso para producir iones amonio y bicarbonato.

Aunque el bicarbonato de sodio es bastante soluble, manteniendo un exceso de iones sodio (del NaCl) se mantiene el equilibrio (*c*) desplazado a la derecha para precipitar la sal. (*d*) Calentando el bicarbonato de sodio se produce el primer producto buscado, carbonato de sodio y de nuevo, dióxido de carbono gas, que se recicla. La cal viva producida en (*a*) se combina con el ion amonio de (*b*) para producir más amoníaco que se recicla a (*b*). En (*f*) los iones cloruro de la sal y los iones calcio producen el producto secundario, cloruro de calcio. El resultado neto es que el NaCl y el $CaCO_3$ se combinan para producir $CaCl_2$ y Na_2CO_3. Casi la mitad del carbonato de sodio se utiliza para la fabricación de vidrio, mientras que el resto se utiliza en las aplicaciones mostradas en la figura. Ya que el proceso Solvay se mantiene como el primer proceso para la producción de carbonato de sodio, esta importante industria química parte cada vez más de minerales como el natrón (Na_2CO_3) y la trona ($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$). Una de las razones para intentar reducir la producción del proceso Solvay es la dificultad de encontrar suficientes aplicaciones para la gran cantidad de cloruro de calcio que se produce.

El carbonato de calcio se utiliza también como «purificador» de las emisiones de las chimeneas de las plantas energéticas y de otras industrias que queman carbón. El carbón contiene azufre que en el proceso de combustión se transforma en dióxido y en trióxido de azufre que se van a convertir en la causa principal de la lluvia ácida (ver Sección 17.6). Una solución a este problema es eliminar los óxidos de azufre antes de que se escapen por la chimenea. Para hacer esto los gases acumulados se pasan a través de una mezcla pastosa de carbonato de calcio donde, como se muestra en la Ecuación (13.21), los di y trióxidos de azufre se convierten en sulfitos y sulfatos respectivamente. Existen controversias a este proceso. La industria energética se queja de que es demasiado caro e ineficaz, mientras que los naturalistas insisten en que esta es una de las mejores tecnologías disponibles para prevenir la lluvia ácida. Los lectores más avispados pueden haber observado ya que con este método aumenta la cantidad de dióxido de carbono desprendido a la atmósfera, lo que contribuirá al efecto invernadero.

Ninguna ecuación química puede representar la complejidad del proceso por el que el cemento Portland forma hormigón. El nombre de cemento Portland proviene de un producto concreto que se asemeja a la caliza natural encontrada en la isla de Portland, Inglaterra. El cemento es una mezcla de óxido de calcio obtenido por calefacción de calizas junto con óxidos de silicio, aluminio, magnesio y hierro, que cuando se mezclan con agua y tierra endurece formando hormigón. El proceso descrito implica la hidratación de varias sales y, por tanto, el hormigón recién vertido se debe mantener húmedo durante varios días. El endurecimiento del cemento continúa realmente durante años y se obtiene con el tiempo un producto cada vez más resistente.

CaO (cal viva) y $Ca(OH)_2$ (cal apagada)

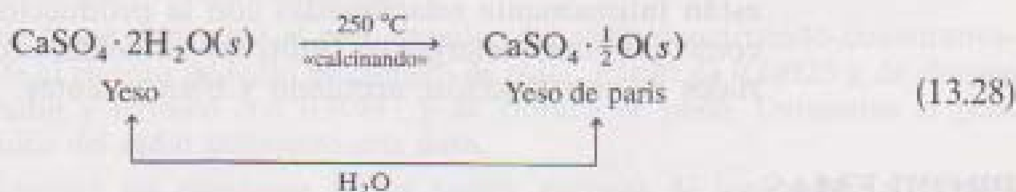
La Figura 13.11 muestra las aplicaciones comerciales de la cal viva y de la cal apagada. Observa que no siempre está claro si las calizas o el producto de su calcinación, la cal viva, es la auténtica materia prima. Algunas veces la caliza

se introduce directamente en un horno o estufa e inmediatamente se transforma en cal viva que se muestra como el producto de partida. En cualquier caso, se enumeran las tres aplicaciones más importantes de la cal viva. El óxido de calcio se combina con varios óxidos para liberar la mena de hierro de sus impurezas de silicio, aluminio y fósforo como se muestra en las Ecuaciones (13.22). Es el componente mayoritario (junto con el carbonato de sodio del proceso Solvay) en la industria del vidrio. (Veremos más sobre esto en el Capítulo 15 donde se discuten los silicatos). Por último, se utiliza para obtener carburo de calcio que a su vez se emplea para producir acetileno [Ecuación (13.23)].

Cuando añadimos agua a la cal viva (CaO), se produce cal apagada o $Ca(OH)_2$. La figura presenta las cuatro aplicaciones principales de la cal apagada, a saber: como argamasa, para el tratamiento de aguas (ablandamiento temporal de aguas duras), en la industria del papel y la pulpa y como blanqueantes. La mayoría de las ecuaciones relacionadas con estas aplicaciones se encuentran en la figura, Ecuaciones (13.24) a la (13.27).

Por último en la figura se muestran algunas aplicaciones de la cal, un término colectivo para la cal viva y la cal apagada juntas. Se utiliza para controlar el pH y también en las industrias lácteas y en las azucareras.

El sulfato de calcio se utiliza también en una variedad de aplicaciones comerciales. El dihidratado, extraído como yeso, se utiliza en el cemento Portland y para hacer paneles de yeso. Cuando se calienta el dihidratado, se convierte en un polvo fino semihidratado, $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, conocido como yeso de paris. Cuando el yeso de paris se mezcla con agua, se hace una pasta que endurece formando moldes. Estas reacciones se resumen en la Ecuación (13.28):



RESUMEN

Los egipcios y los romanos utilizaron diversas formas de la caliza como materiales de construcción y como argamasas. Las tierras alcalinas se han conocido desde la Edad Media, pero no se aislaron hasta 1808 cuando Humphrey Davy aisló calcio, magnesio, bario y estroncio de sus óxidos o cloruros. El berilio lo encontró Vauquelin en el berilo y en la esmeralda en 1798 y lo aislaron electrolíticamente Bussy y Wöhler en 1828. El cloruro de radio se obtuvo de la mena del uranio por Marie Curie en 1902. El radio metal se preparó electrolíticamente en 1911.

Los metales alcalinotérreos presentan muchas similitudes con los metales alcalinos. En ambos grupos, el elemento más ligero es singular, el segundo elemento presenta un carácter intermedio, el tercero, cuarto y quinto forman

una serie de aliados próximos y el sexto elemento es escaso y radiactivo. La red nos ayuda a explicar y predecir las propiedades de ambos grupos. Los componentes de la red de ideas a considerar son la ley periódica, el principio de singularidad, el efecto diagonal y el carácter ácido base de los óxidos. Los metales alcalinotérreos tienen propiedades reductoras parecidas, presentan altos puntos de fusión y de ebullición y son menos electropositivos y reactivos que los metales alcalinos.

Excepto para el berilio y en alguna medida para el magnesio, los hidruros y los óxidos de los elementos del Grupo 2A son iónicos y siguen las reglas generales establecidas en los Capítulos 10 y 11. Los hidróxidos son bases fuertes, y en los haluros el estado de oxidación +2 es dominante.

Los compuestos de berilio son covalentes y parecidos a los del aluminio. El BeO es anfótero, mientras que el $BeCl_2$ es lineal (en fase gaseosa) y se describe mejor en términos de orbitales híbridos *sp* alrededor del metal. Los compuestos de berilio son ácidos de Lewis y forman aniones complejos como BeF_4^{2-} y polímeros con halógenos puente.

Temas de importancia práctica de los metales alcalinotérreos son, entre otros: su relevancia en los sistemas vivos, la incidencia de la enfermedad del berilio, las aplicaciones radioquímicas como componentes y residuos de la energía nuclear, las aplicaciones metalúrgicas en la preparación de metales puros y aleaciones, su utilización en fuegos artificiales y en la tecnología de los rayos X, y la definición y propiedades de las aguas duras.

Los compuestos de calcio como las calizas ($CaCO_3$), cal viva (CaO), cal apagada ($Ca(OH)_2$) y yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) tienen un elevado número de aplicaciones comerciales en las industrias del acero, vidrio, energéticas, lácteas, azucareras, papeleras y de pulpa de papel. Se utilizan para controlar el pH y están íntimamente relacionadas con la producción de materiales tan diversos como jabones, detergentes, aditivos alimentarios, antiácidos, cemento, materiales de construcción, acetileno y blanqueantes.

PROBLEMAS

13.1. Utiliza un buen diccionario para buscar la palabra *luz oxhídrica*. ¿Cómo se relaciona con los alcalinotérreos?

13.2. ¿Por qué la expresión «amalgama de mercurio» es redundante? ¿Qué otra amalgama se utiliza comúnmente como producto de consumo?

13.3. Escribe una ecuación para el método según el cual Davy aisló estroncio.

13.4. El estroncio se puede también obtener de la reducción del óxido de estroncio (estronciana) con aluminio. Escribe una ecuación para este proceso.

13.5. Tanto bario como estroncio se pueden obtener de sus óxidos con aluminio. Escribe ecuaciones para estos dos métodos.

13.6. En el Capítulo 10 se observó que dos tipos de partículas subnucleares, los hadrones y los bariones, se encontraban en el ylem. Basándonos en los conocimientos adquiridos en este capítulo, ¿cuál de estos dos tipos de partículas crees que sería la más pesada? Razona brevemente tu respuesta.

13.7. ¿Cómo podrías preparar sal de Epsom a partir de magnesia?

13.8. Como se mencionó en la Sección 13.1, el elemento magnesio toma su nombre de Magnesia, una provincia de Tesalónica, Grecia. ¿Es éste el mismo lugar en el que el Apóstol San Pablo escribió a mediados del siglo I? Justifica tu respuesta.

13.9. El agua de mar contiene 0,13 por 100 (en peso) de magnesio. Si siguiéramos extrayendo magnesio en la misma cantidad (alrededor de 100 millones de toneladas/año) ¿cuánto se tardaría en reducir el procentaje al 0,12 por 100? El volumen de los mares de la tierra es aproximadamente $1,5 \times 10^9$ km^3. Tomemos la densidad del agua de mar como 1,025 g/cm^3.

13.10. Lebeau, en 1898, fue el primero en obtener berilio electrolíticamente a partir de fluoruro de berilio mezclado con fluoruro de sodio o potasio. Escribe una ecuación para la reacción. Deduce la función de las sales de los metales alcalinos.

13.11. El berilio se puede obtener de la reacción de su fluoruro con magnesio. Escribe una ecuación para el proceso. Determina el $\Delta G°$ para la reacción utilizando los siguientes datos termoquímicos: $\Delta G_f°[BeF_2(s)] = -979,4$ kJ/mol; $\Delta G_f°[MgF_2(s)] = -1.070,2$ kJ/mol.

13.12. El radio metal fue aislado por primera vez por electrólisis del cloruro en 1911. Escribe una ecuación para esta reacción.

13.13. El radio es emisor de partículas alfa y beta negativa. Escribe una ecuación para su desintegración beta.

13.14. El radio es un producto de la desintegración del uranio 238 que sufre desintegraciones sucesivas alfa, beta, beta, alfa y alfa. Escribe las cinco ecuaciones que representan esta desintegración secuencial. Todas las emisiones beta implican partículas beta negativa.

13.15. El radio es un emisor alfa con una vida media de 3,82 días. Escribe una ecuación para su desintegración.

13.16. Marie Curie determinó el peso atómico del radio convirtiendo cuantitativamente el cloruro de radio en cloruro de plata. Partió de 0,10925 g de cloruro de radio y terminó con 0,10647 g de cloruro de plata. Determina el peso atómico del radio utilizando este dato.

13.17. Racionaliza las relaciones de los radios, energías de ionización, afinidades electrónicas y electronegatividades de los elementos del Grupo 2A basándote en la red de ideas.

13.18. ¿Te sorprendería aprender que el bario emite electrones tan fácilmente cuando se le calienta que sus aleaciones se utilizan en los electrodos de las bujías? Explícalo brevemente.

***13.19.** Las afinidades electrónicas aproximadas de los metales alcalinotérreos son positivas, mientras que las de los metales alcalinos son negativas. Razona brevemente esta diferencia entre estos dos grupos de elementos.

13.20. Aunque las tendencias de los puntos de fusión y ebullición de los elementos del Grupo 2A son irregulares y difíciles de explicar, son considerablemente más altos que los valores correspondientes de los metales alcalinos. Razona brevemente este punto. (*Sugerencia*: Recuerda el concepto de enlace metálico tratado en el Capítulo 7.)

13.21. Analiza lo que le sucede al calcio cuando se le añade agua utilizando los potenciales normales de reducción dados en la Tabla 12.2. Calcula los valores totales de $E°$ y de $\Delta G°$ para la reacción.

*13.22. Establece los ciclos termoquímicos para la reducción de los iones de calcio, estroncio y bario a metal libre. Determina la entalpía de estas reducciones, ΔH_{red}(Ca), ΔH_{red}(Sr) y ΔH_{red}(Ba), utilizando los datos suministrados en la tabla. Relaciona brevemente tus resultados con los potenciales normales de reducción de estos tres elementos.

	I_1, kJ/mol	I_2, kJ/mol	ΔH_{atom}, kJ/mol	ΔH_{hid}, kJ/mol	E°, V
Calcio	590	1.158	178	−2.469	−2,87
Estroncio	549	1.077	164	−2.336	−2,89
Bario	503	977	180	−2.198	−2,90

*13.23. Establece ciclos termoquímicos para la reducción del $Li^+(aq)$ a $Li(s)$ y de $Be^{2+}(aq)$ a $Be(s)$. Determina la entalpía de estas reducciones, ΔH_{red}(Li) y ΔH_{red}(Be), utilizando los dados termoquímicos dados a continuación. Relaciona brevemente sus resultados con los potenciales normales de reducción de estos elementos.

	I_1, kJ/mol	I_2, kJ/mol	ΔH_{atom}, kJ/mol	ΔH_{hid}, kJ/mol	E°, V
Litio	520	7.298	159	−964	−3,05
Berilio	899	1.757	324	−2.494	−1,85

13.24. El hidruro de calcio se utiliza en el proceso Hydrimet para reducir varios óxidos a sus correspondientes metales. Escribe una ecuación para las reacciones de CaH_2 con rutilo (TiO_2) y badeleyta (ZrO_2).

13.25. Muestra un mecanismo (es decir una secuencia de sucesos a nivel molecular) para la reacción del hidruro de calcio con agua para producir cationes calcio acuosos, aniones hidróxido, así como hidrógeno gas.

13.26. Muestra un mecanismo (es decir una secuencia de sucesos a nivel molecular) para la reacción del BaO con agua para producir cationes bario acuosos y aniones hidróxido.

13.27. Explica por qué el hidróxido de calcio se escribe como $Ca(OH)_2$ en vez de H_2CaO_2 y se utiliza como base mejor que como ácido.

13.28. ¿Cómo se podrían sintetizar rápidamente los haluros de calcio partiendo de los óxidos? Da una ecuación general para estas reacciones como parte de tu respuesta.

13.29. Busca la palabra «formalidad». Relaciónala con la existencia de los iones Be^{2+}.

13.30. El catión berilio en solución acuosa se rodea de cuatro moléculas de agua, mientras que los cationes más pesados de su grupo se rodean de seis. Es decir, $Be^{2+}(aq)$ es más parecido a $Be(H_2O)_4^{2+}$, mientras que sus congéneres son $M(H_2O)_6^{2+}$. Deduce una razón para esta diferencia.

13.31. Escribe una ecuación que incluya la reacción de un ion berilio acuoso con una base fuerte para formar $Be(OH)_4^{2-}$. Dibuja las estructuras de Lewis, VSEPRT y VBT que representan un ion tetrahidroxoberilato. Calcula los ángulos de enlace estimados en el anión.

13.32. Da una explicación para el hecho de que el BeI_4^{2-} no se forme mientras que compuestos similares con otros halógenos sí, tal y como se muestra en la Ecuación (13.12).

13.33. Aunque no hayamos abordado todavía el Grupo 3A, especula sobre la naturaleza del cloruro de aluminio. ¿Será covalente o iónico? ¿Será soluble en agua? ¿Y en solventes orgánicos no polares? ¿Será un ácido de Lewis o una base de Lewis?

13.34. Explica por qué la ingestión del berilio algunas veces provoca la formación de piedras que contienen calcio en el riñón.

***13.35.** Como consecuencia inmediata al desastre de Chernobyl se produjo preocupación sobre la cantidad de estroncio 90, cesio 137 así como de yodo 131 en la resultante nube radiactiva. El yodo 131 es un emisor beta negativo que tiene una vida media de 8,0 días. Escribre una ecuación para su desintegración y discute los peligros que podría plantear comparados con los del estroncio 90.

13.36. El aluminio se suele obtener por reducción de cloruro de aluminio con magnesio metal. Escribe una ecuación para este proceso.

13.37. Escribe ecuaciones que representen la utilidad del magnesio para «ganar» circonio y hafnio metal de sus cloruros.

13.38. Cuando Madame Curie separó las sales de radio de la pecblenda, a menudo precipitaban con las sales de bario. Continuó recristalizando hasta que su cloruro de radio fue espectroscópicamente puro. Explica lo que significa en este contexto.

13.39. Los fontaneros pueden limpiar las cañerías caseras de los depósitos de carbonato de calcio utilizando ácido clorhídrico con cuidado. Escribe una ecuación para este remedio.

13.40. En el Capítulo 12 definimos *desproporción* como una reacción en la que un elemento es a la vez oxidado y reducido. Una reacción como la representada en la Ecuación (13.18) y que se repite debajo se denomina también algunas veces como desproporcionación.



$$2HCO_3^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g) + CO_3^{2-}(aq)$$

El bicarbonato en esta reacción ¿oxida o reduce? Si no, en qué sentido crees que desproporciona? La Ecuación (11.7), la semi-ionización del agua, algunas veces también se refiere a la desproporción. ¿En qué sentido se hace esta designación?

13.41. Propón un mecanismo (una secuencia de sucesos a nivel molecular) para la auto-ionización o desproporción del bicarbonato cuando se calienta.

13.42. Otra forma de eliminar la formación del precipitado blanco, gomoso, que se forma entre los iones de agua dura y el jabón, es añadir sosa para lavar, $Na_2CO_3.10H_2O$. Explica por qué este procedimiento funciona.

13.43. El carbonato de calcio es el ingrediente activo en una gran cantidad de antiácidos conocidos, incluyendo Tums y Rolaids. Escribe una ecuación para la reacción de $CaCO_3$ con jugo gástrico (HCl).

13.44. ¿Por qué muchas personas eructan cuando toman Tums o Rolaids?

13.45. El bicarbonato de sodio es también un antiácido. Escribe una ecuación para su reacción con el jugo gástrico (HCl).

13.46. ¿Por qué el carbonato de sodio es menos soluble en una solución saturada con iones sodio que en agua pura? Da un nombre para este fenómeno que probablemente estudiaste en tus primeros experimentos químicos.

13.47. El carbonato de sodio según el *CRC Handbook of Chemistry and Physics* tiene una solubilidad de 7,1 g/100 cm^3 en agua fría. Calcula el valor de K_{ps} para esta sal.

13.48. Utilizando el K_{ps} calculado en el Problema 13.47, calcula una ecuación que, cuando se resuelva, nos dé un valor para la solubilidad del carbonato de sodio en una solución de cloruro de sodio 5,0 M. ¿Es esta solubilidad cercana a 5,0, 0,50, 0,050, o 0,0050 M? Razona brevemente tu respuesta.

13.49. Las reacciones representadas en las Ecuaciones (13.22) (de la Figura 13.11) ¿son ecuaciones redox? Si lo son, ¿qué reactivos se oxidan y cuáles se reducen?

CAPITULO

14

LOS ELEMENTOS DEL GRUPO 3A

El Grupo 3A no tiene un nombre especial como los metales alcalinos, los metales alcalino-térreos o los halógenos, en parte debido a que boro, aluminio, galio, indio y talio no son similares químicamente entre sí como les ocurre a los elementos de los tres grupos mencionados anteriormente. A continuación de la habitual sección sobre el descubrimiento y separación de los elementos, veremos cómo *todos* los elementos contribuyen significativamente a una comprensión de este grupo. Estas contribuciones son particularmente evidentes al estudiar las propiedades de los óxidos, hidróxidos y haluros. Después de la discusión de los aspectos estructurales especiales de la química del boro, se describen el aluminio metal, sus aleaciones, los alumbres y la alúmina. El tema tratado en profundidad es el estudio de los compuestos deficientes en electrones, los cuales son predominantes, pero ciertamente no exclusivos de la química del Grupo 3A.

14.1. DESCUBRIMIENTO Y SEPARACION DE LOS ELEMENTOS

La Figura 14.1 muestra las fechas del descubrimiento de estos elementos superpuesta en el gráfico del número total de elementos conocidos desde 1650 hasta el presente.

Boro

El boro era conocido por los antiguos en la forma de bórax que fue utilizado para vidrios de ventana y otros tipos de vidrios. El boro se encuentra casi siempre enlazado directamente al oxígeno y es difícil de preparar en forma

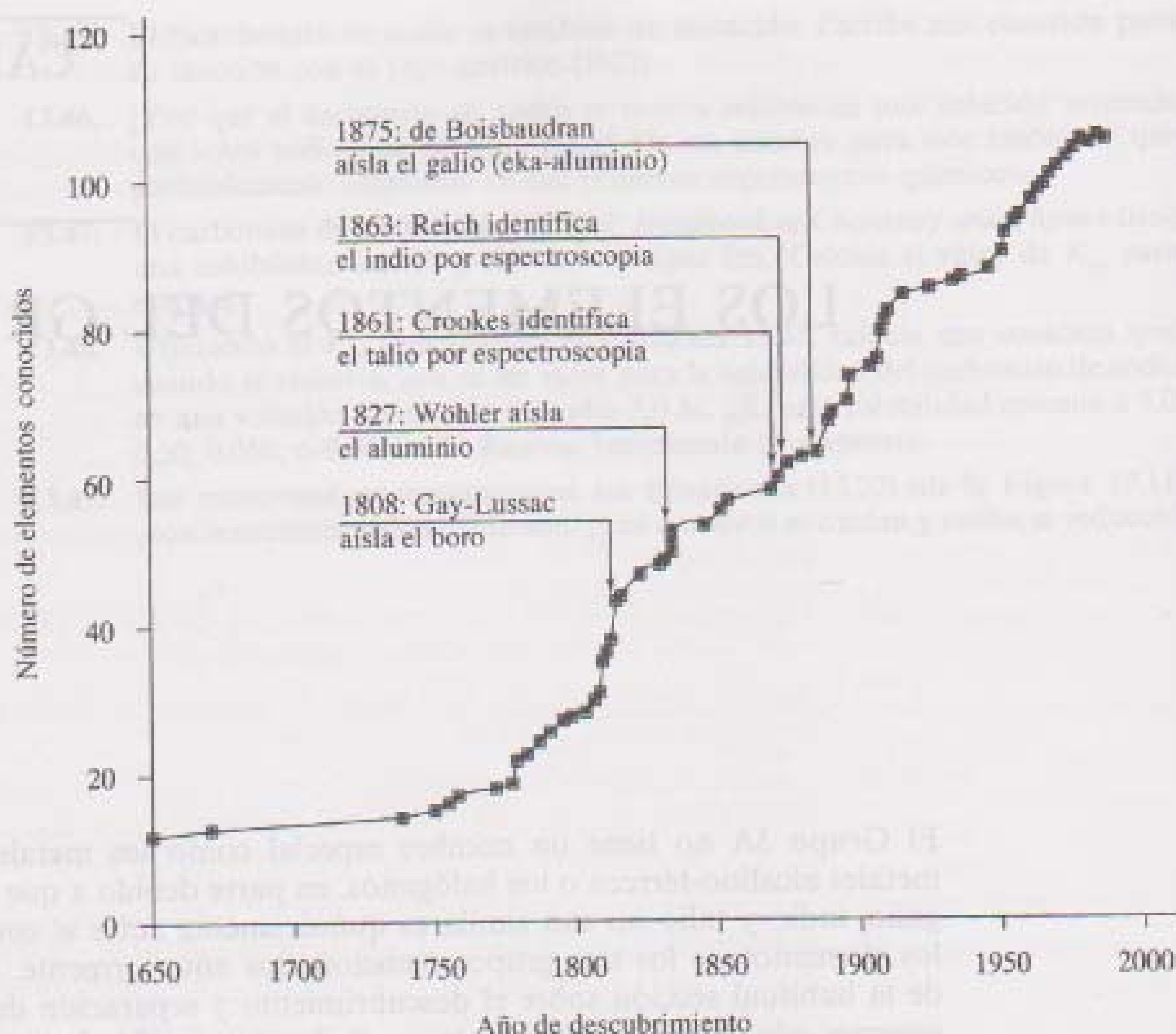


Figura 14.1. Las fechas del descubrimiento de los elementos del Grupo 3A superpuestas en la gráfica del numero de elementos conocidos frente al tiempo.

pura. En 1808, el bullicioso y temerario químico inglés Sir Humphry Davy, al que consideramos como el descubridor del sodio y el potasio (Capítulo 12, páginas 355-356) así como el magnesio, calcio, estroncio y bario (Capítulo 13, páginas 389-390) fue superado por muy poco (por nueve días) en el descubrimiento del boro por los químicos franceses Joseph Louis Gay-Lussac y Louis Jacques Thénard. Sí, se trata del mismo Gay-Lussac que probó (en 1802) que el volumen de un gas es directamente proporcional a la temperatura. (Jacques Charles, un físico francés, realmente formuló esta relación unos quince años antes, pero no publicó sus resultados.) Resulta irónico que Gay-Lussac y Thénard hicieran reaccionar el potasio de Davy con el óxido de boro para aislar el boro elemental.

El nombre *boro* (*bór*ax + carbon*o*) lo propuso Davy, debido a que el elemento procedía del mineral bórax y tenía una apariencia similar al carbón. El bórax, que se encuentra en los desiertos y antiguas zonas volcánicas, continúa siendo la principal fuente de compuestos de boro. Una de las mayores minas de boratos a cielo abierto, se encuentra en una ciudad minera de California

que apropiadamente se llama Boron. El boro es uno de los pocos elementos en los que el porcentaje de abundancia isotópica varía significativamente de una región a otra. Por ejemplo, los boratos de California, son algo bajos en ^{10}B, mientras que los procedentes de Turquía tienen un alto contenido de ese isótopo. De hecho, hay mayor incertidumbre en el peso atómico del boro que en el de cualquier otro elemento.

Aluminio

El aluminio toma su nombre del alumbre, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, que los antiguos usaban como astringente, que es una sustancia que contrae los tejidos y que controla el flujo de sangre mediante la contracción de los vasos sanguíneos. En esa época Davy fue incapaz de aislar el elemento pero en 1807 propuso el nombre de *alumium* y más tarde de *aluminum* para el elemento todavía sin descubrir. A Friedrich Wöhler, que aisló el berilio, se le atribuye generalmente la separación en 1828 de aquello finalmente llamado *aluminium* (aluminio en castellano). Lógicamente, según lo que sabemos ahora, lo hizo reduciendo $AlCl_3$ con potasio metálico para producir el metal libre. El resto del mundo continúa denominando al elemento aluminio, pero en 1925, la Sociedad Química Americana decidió que Estados Unidos debería usar el aluminum de Davy para nombrar al elemento. Incluso hoy, esta disparidad conduce a algunas confusiones de partida y a algunos problemas de comprensión entre los angloparlantes del mundo.

Los métodos eficaces para preparar este metal, el más abundante de la corteza terrestre, se desarrollaron lentamente. En 1850 se consideraba todavía un metal precioso y se presentó como tal en la exposición de París de 1855. Se ha publicado que el Emperador Luis Napoleón III y sus huéspedes especiales utilizaron cubertería y vajilla de aluminio en ocasiones de estado (mientras que los invitados menos importantes se tenían que contentar con las versiones de plata u oro) y que su hijo jugaba con un sonajero de aluminio. Una plancha de cien onzas de este metal precioso fue también situada en el Monumento a Washington finalizado en 1885. ¿Cómo se convirtió el aluminio en el metal común y cotidiano que conocemos hoy? En 1886, Charles Hall un químico que acababa de graduarse en el Oberlin College, encontró la forma de preparar aluminio electrolíticamente (utilizando electrodos de grafito) a partir de una mezcla de bauxita, una mena impura del óxido hidratado, disuelta en criolita fundida, Na_3AlF_6. La reacción global para este proceso se muestra en la Ecuación (14.1):



$$3C(s) + 4Al^{3+} + 6O^{2-} \xrightarrow{\text{electrólisis}} 4Al(s) + 3CO_2(g) \qquad (14.1)$$

En Francia, Paul Louis Héroult descubrió el mismo proceso de energía intensiva en aproximadamente la misma época y, debido a ello, el método se denomina proceso Hall-Héroult. En una de esas curiosas coincidencias, Héroult nació ocho meses antes que Hall y también murió ocho meses antes que él. Ambos tenían veintitrés años cuando descubrieron el proceso que cambió la historia humana, sin mencionar sus propias vidas.

No podemos dejar una discusión del proceso Hall-Héroult sin hacer énfasis en un aspecto de creciente importancia. Casi el 5 por 100 de la electricidad producida en los Estados Unidos se utiliza para obtener aluminio. Como hemos indicado en otra parte, la combustión de combustibles fósiles para producir electricidad tiene un enorme impacto ambiental. El dióxido de carbono resultante, alimenta el efecto invernadero (ver Capítulo 11, págs. 346-348), mientras que los óxidos de azufre son responsables en gran parte de la lluvia ácida (ver Capítulo 17, págs. 558 y ss.). La necesidad de maximizar el reciclado de los productos de aluminio y por tanto disminuir la demanda de energía en su producción es obvia. En una pirueta del destino, la acidez de nuestros lagos y estanques causada por la lluvia ácida está acompañada por la «movilización» de varios metales tales como mercurio, cadmio, y, sí, aluminio. El aluminio, a los niveles de pH que se registran actualmente en algunas masas acuosas canadienses y americanas, resulta tóxico para los peces y otros organismos acuáticos. Acaso, la próxima generación de químicos, con el mismo espíritu investigador y emprendedor demostrado por Charles Hall y Paul Héroult, encontrarán una respuesta para alguno de estos problemas.

Galio

El galio, el eka-aluminio de Mendeleev, fue descubierto por Paul Emile Lecoq de Boisbaudran en 1875, cinco años después de que el químico ruso dejara un espacio en blanco en su tabla para él y unas cuantas de sus propiedades predichas. De Boisbaudran identificó el elemento en una muestra de un mineral de zinc utilizando el todavía nuevo campo de la espectroscopia que Bunsen y Kirchhoff habían empleado para detectar las «huellas digitales» de elementos tales como el cesio y rubidio (ver Capítulo 12, pág. 357). En un mes completó una serie de conversiones finalizando en la electrólisis de una disolución acuosa del hidróxido y carbonato potásico y pudo aislar suficiente cantidad del metal fácilmente licuable (pf = 29,78 °C) para medir sus propiedades e incluso presentar algunas de ellas a la Academia Francesa de Ciencias. La comparación entre las propiedades del galio y las del predicho eka-aluminio se encuentra en la Tabla 14.1.

De Boisbaudran determinó originalmente un valor para la densidad del metal de 4,7 g/cm^3, pero Mendeleev le escribió sugiriéndole que midiera el valor de nuevo (!), el francés encontró que era aproximadamente como el dado en la tabla. De Boisbaudran denominó al nuevo elemento *Gallus*, el nombre latino para el territorio que incluye lo que conocemos como la Francia actual. Por supuesto, el nombre de Lecoq significa «gallo» y en latín el equivalente a gallo es *gallus*, así que acaso hubo una razón doble para que Boisbaudran eligiera ese nombre.

El galio se obtiene actualmente como un subproducto de la industria del aluminio. Sólido a temperatura ambiente, es un metal suave, blanco-azulado que hierve fácilmente en la mano. Permanece líquido hasta 2.403 °C, dando el mayor intervalo de estado líquido conocido.

Tabla 14.1. Comparación de las propiedades del eka-aluminio predichas por Mendeleev con las propiedades del galio encontradas por Lecoq de Boisbaudran.

	Predicciones de Mendeleev para el eka-aluminio (1871)	**Propiedades observadas del galio por Lecoq de Boisbaudran (1875)**
Peso atómico	≈68	69,9
Valencia	3	3
Densidad, g/cm³	5,9	5,93
Punto de fusión	Bajo	30,1 °C
Volatilidad	Bajo	Bajo
Fórmula del óxido	M_2O_3	Ga_2O_3
Fórmula del cloruro	MCl_3	$GaCl_3$
Modo de descubrimiento	Espectroscopía	Espectroscopia

Indio y talio

Indio y talio fueron también descubiertos utilizando la espectroscopia. El indio fue identificado por primera vez en 1863 por Ferdinand Reich y su estudiante Hieronymus Theodor Richter que identificó una línea de emisión de color índigo en un mineral de zinc. (Es interesante indicar que aunque Richter identificó su nuevo elemento por el color, de hecho, era daltónico.) Richter después trató de recibir el crédito absoluto del descubrimiento. El color de la línea de emisión condicionó el nombre del elemento. El talio se descubrió en 1861 por Sir William Crookes, a quien puedes asociar con los tubos de Crookes y el trabajo inicial que permitió a J. J. Thomson el decubrimiento del electrón. Crookes quien, mientras «indagaba» en los electrones, analizaba minerales de selenio hasta encontrar una preciosa línea verde sin identificar previamente. El elemento recibió el nombre de *thallos*, el nombre griego para «rama verde».

Nosotros sabemos ahora que el talio es extremadamente tóxico y debería ser manejado con gran cuidado. Sin embargo, en los primeros cincuenta años tras su descubrimiento se encontró que el talio era un tratamiento efectivo para sífilis, gonorrea, gota, disentería y tuberculosis. Alguien podría haberlo imaginado dada la localización de este elemento entre plomo y mercurio en la tabla periódica. Su uso en medicina tenía muchos efectos tóxicos, colaterales e indeseables no mencionados tales como la alopecia, la pérdida del cabello. Posteriormente los compuestos de talio tales como el incoloro e inodoro Tl_2SO_4 (observa que este compuesto contiene talio en estado de oxidación +1) fue utilizado como raticida y como veneno para las hormigas, pero ésta y otras aplicaciones similares fueron prohibidas en muchos países debido a la alta toxicidad del talio.

14.2. PROPIEDADES FUNDAMENTALES Y LA RED DE IDEAS

La Figura 14.2 muestra los elementos del Grupo 3A superpuestos en la red, y la Tabla 14.2 muestra las propiedades del grupo, tabuladas de la forma habitual.

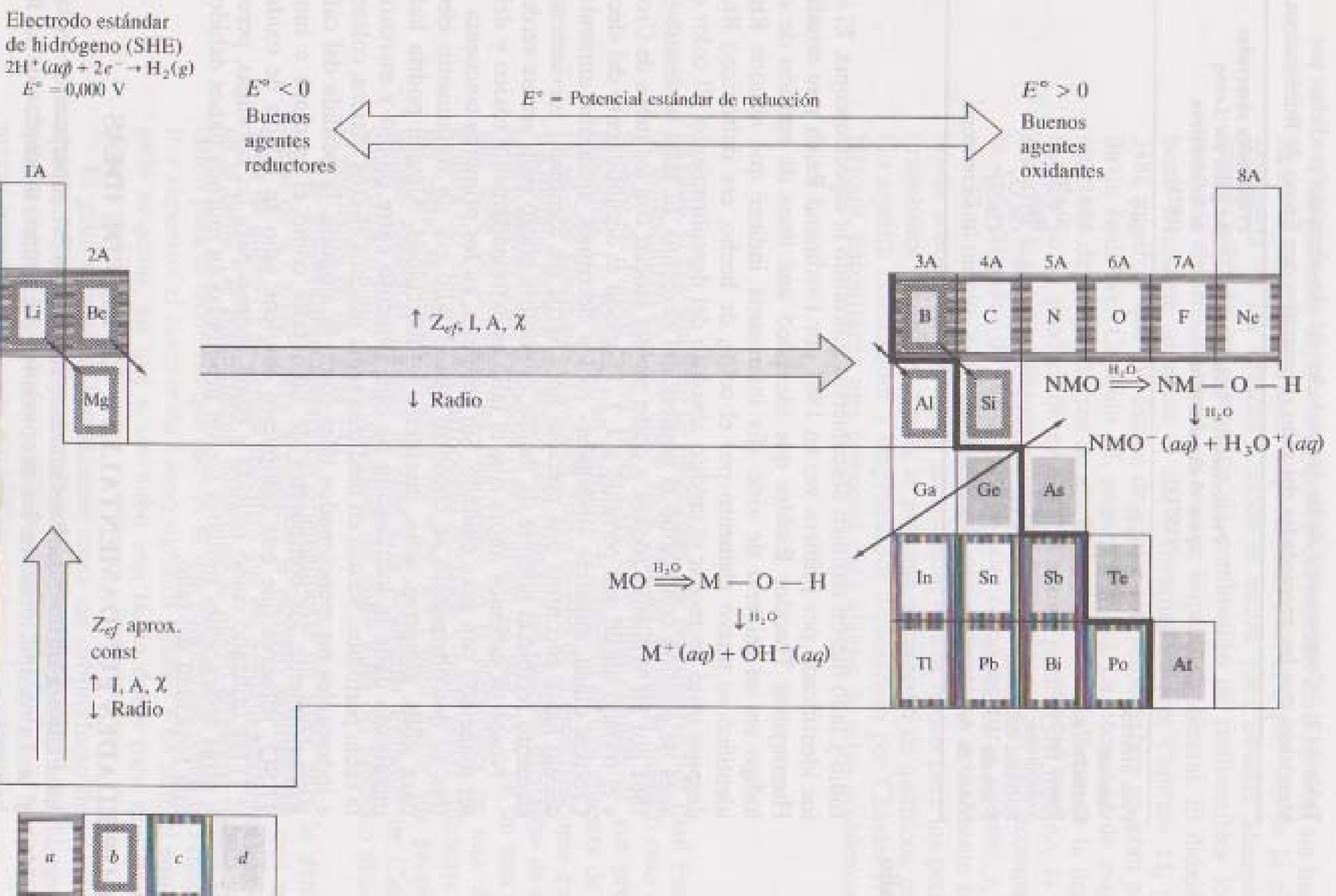


Figura 14.2. Los elementos del Grupo 3A superpuestos a la red de ideas interrelacionadas que incluye las tendencias en las propiedades periódicas, el carácter ácido-base de óxidos de los metales y de los no metales y las tendencias de los potenciales normales de reducción: (*a*) principio de singularidad, (*b*) efecto diagonal, (*c*) efecto del par inerte, y (*d*) división metal-no metal.

Tabla 14.2. Propiedades fundamentales de los elementos del Grupo 3A. [Ref. 24]

	Boro	Aluminio	Galio	Indio	Talio
Símbolo	B	Al	Ga	In	Tl
Número atómico	5	13	31	49	81
Isótopos naturales, A/% abundancia	^{10}B/19,78 ^{11}B/80,22	^{27}Al/100	^{69}Ga/60,4 ^{71}Ga/39,6	^{113}In/4,28 ^{115}In/95,72	^{203}/Tl/29,50 ^{205}Tl/70,50
Número total de isótopos	6	7	14	19	21
Peso atómico	10,81	26,98	69,72	114,82	204,37
Electrones de valencia	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Punto de fusión/punto ebullición °C	2.300/2.550	660/2.467	27,78/2.403	156,6/2.080	303,5/1.457
Densidad, g/cm³	2,34	2,70	5,90	7,30	11,85
Radio atómico (metal) Å	—	1,43	1,53	1,67	1,71
Radio iónico, Shannon-Prewitt, Å (N.C.)	(0,25)(4)	0,53(4)	0,76(6)	0,94(6)	(+3)1,02(6) (+1)1,64(6)
Electronegatividad de Pauling	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
Densidad de carga electrónica (carga/radio iónico), unidad de carga/Å	12,0	5,7	4,0	3,2	(+3)2,9 (+1)0,61
$E°^{*}$, V	−0,90	−1,66	−0,56	−0,34	−0,33
Estados de oxidación	(+3) covalente	+3	+1, +3	+1, +2, +3	+1, +3
Energía de ionización kJ/mol	801	578	579	558	589
Afinidad electrónica, kJ/mol	−23	−44	−35	−34	−48
Descubierto por/fecha	Gay-Lussac 1808	Wöhler 1827	de Boisbaudran 1875	Reich 1863	Crookes 1861
prc† O_2	B_2O_3	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O
Carácter ácido-base del óxido	Acido	Anfótero	Anfótero	Anfótero	Básico
prc N_2	BN	AlN	GaN	InN	Ninguno
prc halógenos	BX_3	Al_2X_6	Ga_2X_6	In_2X_6	TlX
prc hidrógeno	—	—	—	—	
Estructura cristalina	Hexagonal	fcc	Cúbica	Tetragonal	Hexagonal

* $E°$ Es el potencial estándar de reducción en solución ácida, $B(OH)_3 \rightarrow B$; $M^{3+}(aq) \rightarrow M(s)$ para M = Al, Ga, In, Tl.
† prc = producto de reacción con.

Observa cuidadosamente la Figura 14.2. Compárala con la Figura 12.6 en la que la red de ideas está completa. Nota que esas dos figuras son extraordinariamente similares. (Unicamente se ha añadido el símbolo del galio a la Figura 14.2.) Esta similitud es significativa ya que los elementos del Grupo 3A están íntimamente vinculados a nuestra red de ideas. El boro esta involucrado en el principio de singularidad, el efecto diagonal, y es un metaloide situado en la línea divisoria metales-no metales. El aluminio está relacionado diagonalmente con el berilio (ambos son metales en la línea metales-no metales), por su parte indio y talio están involucrados en el efecto del par inerte. Con la ayuda de la red de ideas, sabemos mucho acerca del Grupo 3A incluso antes de empezar a ver sus especificidades.

Una rápida visión de la Tabla 14.2 muestra muchas de las variaciones periódicas esperadas. Como siempre, hay unas pocas anomalías. Nota que el galio tiene un radio atómico solamente 0,10 Å mayor que el del aluminio y una electronegatividad mayor que la esperada (como lo hacen indio y talio). Además, la energía de ionización del galio es prácticamente la misma que la del aluminio más bien menor que la esperada. Todas estas propiedades pueden

estudiarse de nuevo, aunque de una forma más simplista, con las suposiciones de que las subcapas nd^{10} y nf^{14} no son particularmente buenas como apantallantes a los electrones posteriores de la carga nuclear efectiva. (Ver discusión, Capítulo 9, págs. 275-277.)

No resulta sorprendente conocer que el boro es singular en el grupo. El teórico ion B^{3+} es una especie pequeña y con alta carga formal y alto poder polarizante. Los compuestos de boro son todos predominantemente covalentes. El aluminio es de carácter intermedio pero todavía, como el berilio, se comporta como un metal. Los restantes elementos son claramente metales y es de esperar que sus óxidos e hidróxidos reaccionen de acuerdo a ello. El estado de oxidación +3 predomina para el aluminio, pero el +1 se hace más importante al ir bajando en el grupo hasta convertirse realmente en el estado de oxidación más común para el talio. Observa que TlX y Tl_2O son los productos de reacción habituales del talio con los halógenos y el oxígeno.

Hidruros, óxidos, hidróxidos y haluros

Para un refuerzo adicional en la comprensión de este grupo basado en la red de ideas, deberíamos normalmente volver a una revisión de los hidruros, óxidos, hidróxidos y haluros de estos elementos. Sin embargo, los hidruros son unos compuestos más bien especiales y el estudio de los mismos se realiza en un tema seleccionado tratado en profundidad al final del capítulo. Como era de esperar, éstos empiezan siendo predominantemente covalentes y se hacen más iónicos al ir bajando en el grupo.

De acuerdo con la posición en la frontera metales-no metales, el óxido de boro es ácido, mientras que los óxidos de los elementos más pesados evolucionan desde un comportamiento anfótero a básico. El óxido de boro, por tanto, reacciona con el agua como se muestra en la Ecuación (14.2) para producir ácido bórico, $B(OH)_3$ o H_3BO_3:



$$B_2O_3 + 3H_2O \longrightarrow 2B(OH)_3 \tag{14.2}$$

El ácido bórico, que (en disolución acuosa) es un antiséptico suave y que se utiliza para lavar ojos y boca, tiene la estructura plana que se muestra en la Figura 14.3. El átomo de boro presenta hibridación sp^2, mientras que los oxígenos son sp^3. La teoría de repulsión de los pares de electrones de valencia predice que el ángulo de enlace O—B—O es 120°, mientras que el ángulo B—O—H es algo menor que 109,5° debido a la presencia de los dos pares de electrones no enlazantes en cada oxígeno. Hay rotación libre alrededor de todos los enlaces sigma de la molécula. En el sólido, las unidades sencillas $B(OH)_3$ están unidas mediante enlaces de hidrógeno en una estructura plana y en capas (mostrada en la Figura 14.4) que explica la textura escamosa de este compuesto.

Incluso aunque $B(OH)_3$ es un ácido ($K_a = 5{,}9 \times 10^{-10}$), se observa mejor utilizando la definición de Lewis que la de Brønsted-Lowry o Arrhenius. Como se muestra en la Ecuación (14.3), $B(OH)_3$ actúa como un ácido mediante la

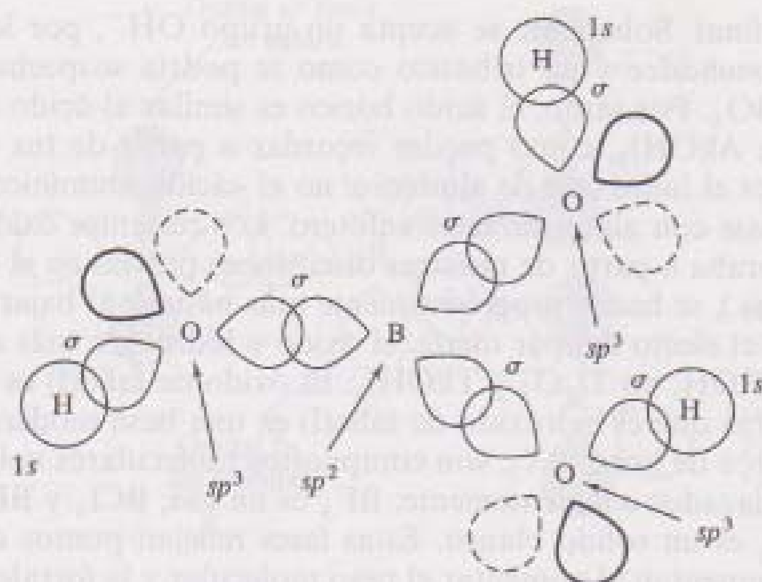


Figura 14.3. La estructura molecular plana del ácido bórico, $B(OH)_3$.

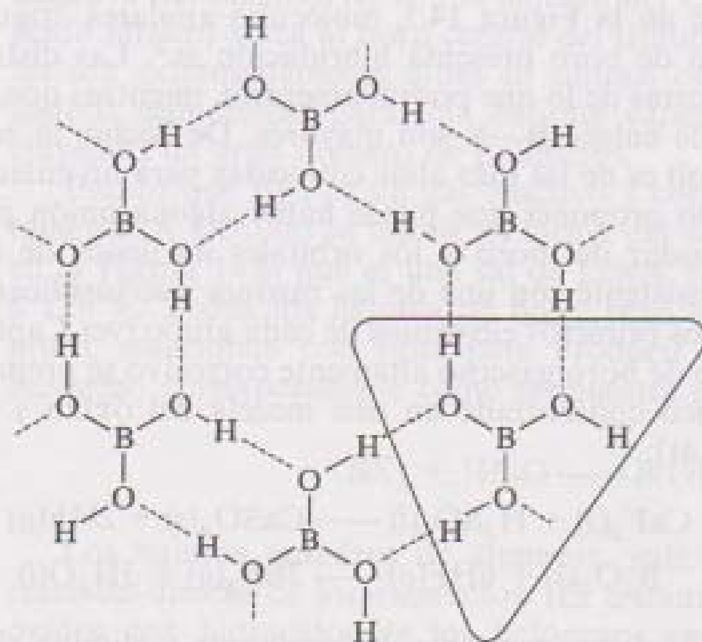
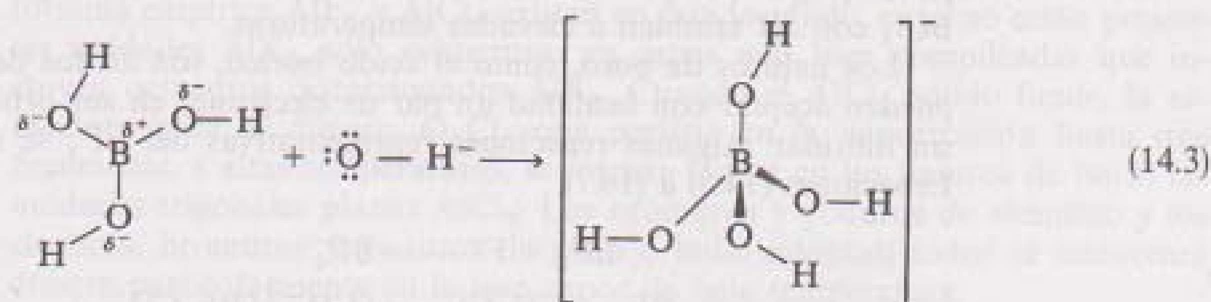


Figura 14.4. La estructura plana y en capas del ácido bórico mostrando las moléculas individuales (una está resaltada) que se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno (líneas de puntos). [Adaptado de la Ref. 25.]

aceptación de un par de electrones de un ion OH^- entrante más que por transferencia de un protón al hidróxido:



Nota que el extremo negativo del hidróxido, el átomo de oxígeno, ataca al átomo de boro del ácido parcialmente positivo produciendo un cuarto enlace B—OH. En el proceso el átomo de boro adopta la hibridación sp^3 en

el producto final. Solamente se acepta un grupo OH^-, por lo que este compuesto es *monobásico* y no tribásico como se podría sospechar a partir de la fórmula H_3BO_3. Por tanto, el ácido bórico es similar al ácido silícico $Si(OH)_4$, mientras que $Al(OH)_3$, como puedes recordar a partir de tus estudios previos de química, es el hidróxido de aluminio, no el «ácido alumínico», y es esencialmente una base con algún carácter anfótero. Los restantes óxidos e hidróxidos, como se esperaba a partir de nuestras discusiones previas en el Capítulo 11 (páginas 331 y ss.), se hacen progresivamente más básicos al bajar en el grupo. De acuerdo con el efecto del par inerte, el óxido e hidróxido más estables del talio son Tl_2O y TlOH, no Tl_2O_3 y $Tl(OH)_3$. El óxido de talio(I) es un óxido básico suave, mientras que el hidróxido de talio(I) es una base moderadamente fuerte.

Los haluros de boro, BX_3, son compuestos moleculares volátiles, altamente reactivos, enlazados covalentemente. BF_3 es un gas, BCl_3 y BBr_3 son líquidos, mientras BI_3 es un sólido blanco. Estas fases reflejan puntos de fusión y ebullición que aumentan al aumentar el peso molecular y la fortaleza de las fuerzas intermoleculares de van der Waals. Estas son, de una forma no inesperada, como se muestra en la Figura 14.5, moléculas apolares, trigonales planas en las que el átomo de boro presenta hibridación sp^2. Las distancias de enlace B—X son más cortas de lo que podría esperarse, mientras que, por consiguiente, las energías de enlace B—X son mayores. De hecho, la energía de enlace B—F (646 kJ/mol) es de las más altas conocidas para un enlace sencillo. Todo esto ha permitido proponer que puede haber alguna unión pi entre los orbitales $2p$ sin hibridar del boro y los orbitales np llenos de los haluros. Tal propuesta es consistente con una de las razones que justifican el principio de singularidad de los primeros elementos de cada grupo (ver Capítulo 9, pág. 270).

El trifluoruro de boro gaseoso altamente corrosivo se prepara por la acción del ácido sulfúrico concentrado en una mezcla del óxido y fluoruro cálcico [Ecuaciones (14.4)]:



$$CaF_2(s) + H_2SO_4(l) \longrightarrow CaSO_4(s) + 2HF(g) \qquad (14.4a)$$



$$B_2O_3(s) + 6HF(g) \longrightarrow 2BF_3(g) + 3H_2O(l) \qquad (14.4b)$$

El ácido sulfúrico es un agente deshidratante y elimina el exceso de agua producido en la Ecuación (14.4*b*). El cloruro y el bromuro se preparan por la interacción de los elementos a temperaturas elevadas, mientras que el yoduro puede prepararse por reacción directa de los elementos o por tratamiento de BCl_3 con HI también a elevadas temperaturas.

Los haluros de boro, como el ácido bórico, son ácidos de Lewis; esto es, pueden aceptar con facilidad un par de electrones en sus orbitales p vacíos y sin hibridar. Algunas reacciones representativas del BF_3 se muestran en las Ecuaciones (14.5) a (14.7):



$$BF_3 + F^- \longrightarrow BF_4^- \qquad (14.5)$$



$$BF_3 + CH_3Cl \longrightarrow [CH_3^+][BF_3Cl]^- \qquad (14.6)$$



$$\underset{\text{Acido nítrico}}{BF_3 + HONO_2} \longrightarrow \underset{\text{Catión nitrosilo}}{[NO_2]^+} + [BF_3(OH)]^- \qquad (14.7)$$

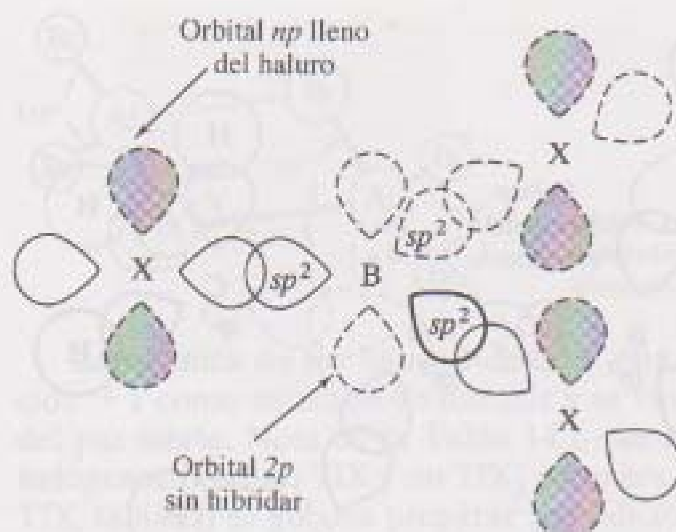


Figura 14.5. La estructura de las moléculas BX_3. El átomo de boro forma híbridos sp^2. Existen algunas evidencias de que puede haber alguna unión pi entre los los orbitales 2*p* no hibridados del boro y los orbitales *np* llenos de los haluros (sombreados).

Nota que en cada caso, el reactivo negativo o la parte más parcialmente negativa del reactivo (el F^-, el cloruro del CH_3Cl, o el oxígeno del OH en el ácido nítrico) ataca al boro central del trifluoruro. Los CH_3^+ y NO_2^+ resultantes son extremadamente útiles en síntesis orgánica ya que producen vías de síntesis económicas para una enorme variedad de productos orgánicos, incluyendo un gran número de polímeros.

Puesto que BF_3 es un gas reactivo y corrosivo, es difícil manejarlo directamente. A menudo se utiliza en forma del aducto con dimetil éter (mostrado en la Figura 14.6) que es una sal de Lewis. El «eterato» es una sal que hierve a 126 °C. Todos los haluros de boro, pero particularmente el cloruro y bromuro, reaccionan con agua para producir ácido bórico y el hidrácido del halógeno correspondiente como se muestra en la Ecuación (14.8)



$$BX_3 + 3H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + 3HX \tag{14.8}$$

Los haluros anhidros de aluminio, galio e indio pueden prepararse por reacción directa de los elementos. (El tratamiento de los hidróxidos o de los óxidos con hidrácidos de los halógenos en medio acuoso, HX, a menudo conduce a los trihidratos, $MX_3 \cdot 3H_2O$). El AlF_3 anhidro se produce por adición de HF(*g*) a Al_2O_3 a 700 °C. Puedes notar, volviendo a la Tabla 14.2 que los haluros amorfos tienen la fórmula general M_2X_6. Los compuestos de fórmula empírica AlF_3 y $AlCl_3$ existen en estado sólido, pero no están presentes unidades AlX_3, sólo estructuras en capas más bien complicadas que incluyen octaedros distorsionados AlX_6. Cuando el $AlCl_3$ sólido funde, la estructura pasa al dímero Al_2Cl_6 que persiste en la vaporización hasta que finalmente, a altas temperaturas, se forman (como en los haluros de boro) las unidades trigonales planas $AlCl_3$. Los bromuros y yoduros de aluminio y los cloruros, bromuros y yoduros de galio e indio adoptan todos la estructura dímera particularmente en la fase vapor de baja temperatura.

La estructura de la forma dímera se muestra en la Figura 14.7. Está caracterizada por puentes halógeno entre los átomos metálicos que adoptan una configuración aproximadamente tetraédrica. Esta estructura parece

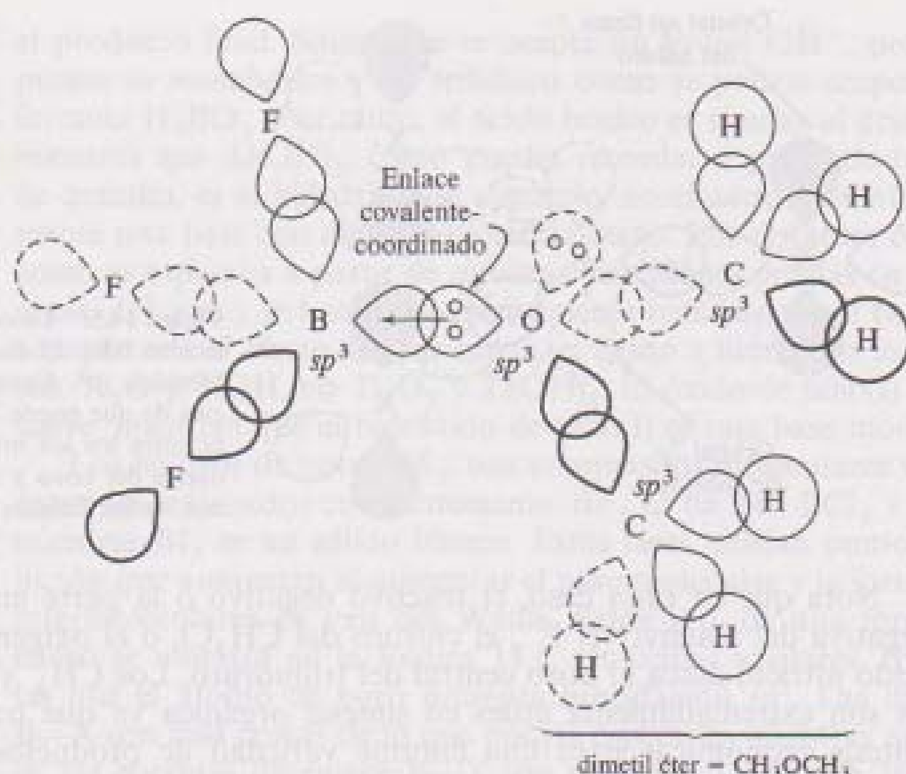


Figura 14.6. El «eterato» de BF_3 es una sal de Lewis. El dimetil éter (la base de Lewis) aporta un par solitario de electrones al orbital $2p$ sin llenar ni hibridar del BF_3 (el ácido de Lewis). El átomo de boro se rehibrida a sp^3. Una molécula caracterizada por un enlace en el que ambos electrones enlazantes provienen de un átomo se denomina *aducto* o, a veces, *compuesto de adición*. El enlace se llama *enlace dativo* o, a veces, *enlace covalente coordinado*.

resultar a partir de la tendencia del metal de alcanzar un octete de electrones. Como vimos en la Sección 13.2, el cloruro de berilio forma polímeros de una forma análoga (pág. 398) lo que no es inesperado dado el efecto diagonal. Puesto que esos compuestos son ácidos de Lewis de la misma manera que los haluros de boro, no es sorprendente que esos dímeros se escindan por reacción con una molécula dadora como se representa en la Ecuación (14.9)



$$Al_2Cl_6 + 2Cl^- \longrightarrow 2AlCl_4^- \tag{14.9}$$

$AlCl_3$, como BF_3, se utiliza extensamente en química orgánica preparativa. Como se muestra en la Ecuación (14.10), Al_2Cl_6 también reacciona con hidruro de litio para producir un «hidruro complejo», $LiAlH_4$:



$$Al_2Cl_6 + 8LiH \xrightarrow{\text{éter}} 2LiAlH_4 + 6LiCl(s) \tag{14.10}$$

El $LiAlH_4$ o «litil» como le suelen llamar los químicos orgánicos, al igual que el similar $NaBH_4$, son agentes reductores versátiles. Cuando el $LiAlH_4$ reacciona con el dímero de cloruro de aluminio, se forman los hidruros de aluminio o alanos. Estos se encuentran entre los muchos compuestos deficientes en electrones que se discutirán en la Sección 14.5.

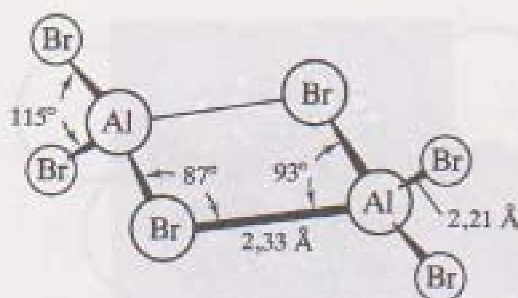


Figura 14.7. La estructura del Al_2Br_6 en la que se observan puentes bromuro entre los dos átomos de aluminio.

La química de los haluros de talio está dominada por el estado de oxidación $+1$ como se acaba de discutir y se vio en la Sección 9.4, debido al efecto del par inerte. Nota en la Tabla 14.2 que la reacción directa del talio con los halógenos produce TlX y no TlX_3 cono era de esperar. [Los haluros de talio(I), TlX, también se pueden preparar por adición del hidrácido apropiado a varias sales de talio(I) tales como el nitrato o sulfato.] El análisis de los potenciales estándar de reducción da una visión adicional de la importancia del estado de oxidación $+1$. El $E°$ del Tl^{3+} relativo al Tl^+ es 1,25 V, por tanto, es un agente oxidante en solución acuosa relativamente fuerte (GERAO, ver Capítulo 12, página 364). El potencial estándar de reducción de Tl^+ relativo a Tl(*s*) es $-0{,}33$ V, lo que indica que Tl(*s*) es un agente reductor suave en disolución acuosa como se muestra en las Ecuaciones (14.11) (Ver los Problemas 14.23 a 14.25 para una mayor profundización en la utilidad de los potenciales estándar de reducción en la química del talio.)



$$Tl^+(aq) + e^- \longrightarrow Tl(s) \qquad E° = -0{,}33 \text{ V} \qquad (14.11a)$$



$$Tl(s) \longrightarrow Tl^+(aq) + e^- \qquad E° = +0{,}33 \text{ V} \qquad (14.11b)$$

$$\Delta G° = -(1)(96{,}5)(0{,}33) = -32 \text{ kJ/mol}$$

En resumen, la química de los óxidos, hidróxidos y haluros de los elementos del Grupo 3A, traza una progresión desde el boro que es un metaloide singular, cuyos compuestos son típicamente covalentes, bajando a los metales más bien típicos, desde el aluminio hasta el talio. En la parte superior del grupo predomina el estado de oxidación $+3$, pero hacia la parte inferior, el estado $+1$ se hace más estable hasta hacerse predominante en la química del talio.

14.3. ASPECTOS ESTRUCTURALES DE LA QUIMICA DEL BORO

Alótropos

Las formas alotrópicas del boro son estructuralmente complejas y le hacen verdaderamente singular entre todos los elementos. Una de las principales unidades estructurales recurrentes en el boro elemental es el icosaedro B_{12} que se muestra en la Figura 14.8*a*. Esta y otras unidades relacionadas más complejas tales como B_{84}, que se muestra en la Figura 14.8*b*, no se empaquetan del todo bien y dan lugar a muchos espacios vacíos lo que conduce a un bajo porcentaje de espacio ocupado y a una densidad para el elemento comparativamente baja.

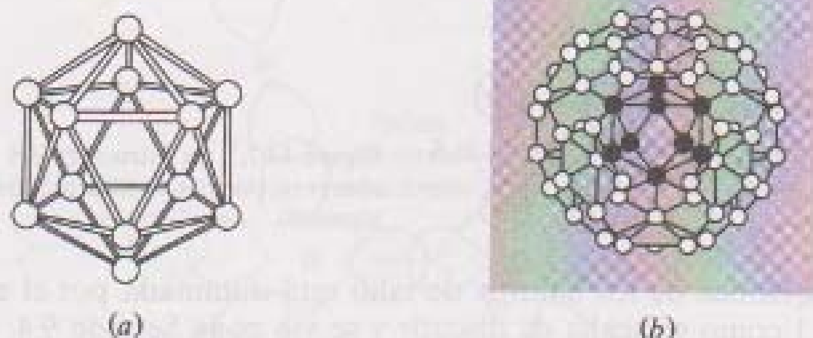


Figura 14.8. (*a*) El icosaedro B_{12} unidad común en el boro elemental (el icosaedro tiene 12 vértices y 20 caras triangulares). (*b*) La unidad B_{84} presente en algunas formas del boro se compone de una unidad central B_{12} con una pirámide pentagonal exterior asociada directamente con cada uno de los 12 átomos de la unidad central.

Boruros

A primera vista, parece haber un conjunto incomprensible de los boruros metálicos binarios, pasando desde MB, MB_2 y M_2B y aumentando hasta combinaciones cada vez más extrañas tales como MB_6, MB_{12}, $B_{13}C_2$ e incluso MB_{66}. Estos compuestos se preparan por una amplia variedad de métodos y entre los más frecuentes se encuentran: 1) la combinación directa de los elementos; 2) la reducción de los correspondientes óxido o cloruro metálicos (algunas veces mezclado con el correspondiente óxido de boro o cloruro) con boro, carbono, carburo de boro o hidrógeno, y 3) la electrólisis de la sales fundidas. Brevemente, ¿cuáles son las estructuras de estos compuestos y qué aplicaciones tienen?

Los boruros se presentan como átomos aislados, como pares aislados de átomos (B_2), como cadenas de átomos sencillas, ramificadas y dobles, como redes bidimensionales (alambrada de gallinero) y como redes tridimensionales. Todas excepto las últimas se representan esquemáticamente en la Figura 14.9. Las Figuras 14.11 y 14.12 muestran ejemplos tridimensionales. No hay otro

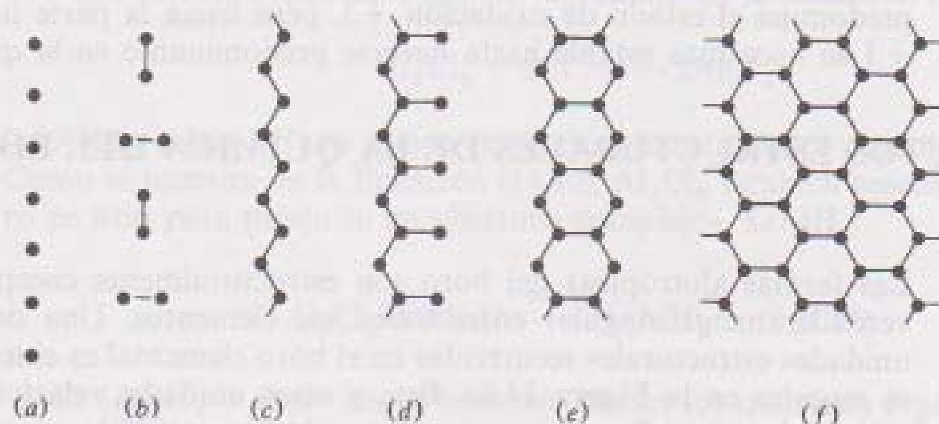


Figura 14.9. Una representación esquemática de la variedad de estructuras que se encuentran en los boruros metálicos: (*a*) átomos sencillos; (*b*) pares aislados de átomos; (*c*) cadenas sencillas; (*d*) cadenas sencillas ramificadas; (*e*) cadenas dobles de átomos; (*f*) redes infinitas bidimensionales (alambrada de gallinero). [Adaptado de la Ref. 26.]

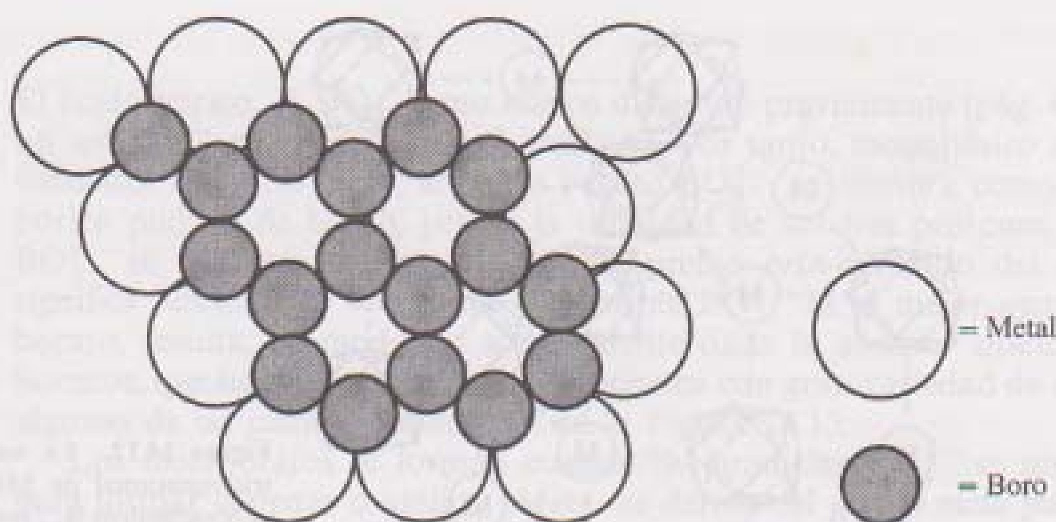


Figura 14.10. La estructura de los diboruros metálicos MB_2, formada por capas hexagonales paralelas y alternadas de átomos metálicos y átomos de boro. [Ref. 27.]

elemento que muestre esta variedad de estructuras en sus compuestos binarios. Por ejemplo, los diboruros, MB_2, como se muestra en la Figura 14.10 tienen una estructura que consiste en capas hexagonales alternadas y paralelas de átomos metálicos y átomos de boro. Cada átomo de boro se encuentra en contacto con seis átomos metálicos, esto es, tiene un número de coordinación (N.C.) de 6. Cada metal está en contacto con doce átomos de boro (N.C. = 12).

Las redes tridimensionales de los boruros están muy relacionados con las estructuras de las sales iónicas sencillas estudiadas en el Capítulo 7 y quizá con alguna de tus experiencias previas en química. La estructura MB_6, mostrada en la Figura 14.11 es una estructura centrada en el cuerpo tipo CsCl (ver Figura 7.22*a*) donde las unidades B_6 se encuentran en el lugar de los iones Cl^-. Nota, sin embargo que las unidades B_6 están conectadas entre sí de forma que los átomos de boro forman un conjunto infinito, tridimensional y extremadamente estable.

En MB_{12}, mostrado en la Figura 14.12, las unidades B_{12} son cubooctaedros que sustituyen a los Cl^- en la estructura del NaCl (ver Figura 7.22*a*). En otras palabras, las unidades B_{12} forman un empaquetamiento centrado en las caras

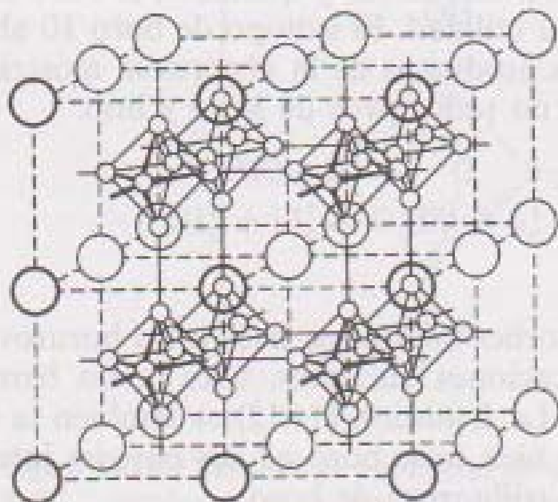


Figura 14.11. La estructura de retículo tridimensional de MB_6. Observa la semejanza con la estructura del CsCl mostrada en la Figura 7.22*e*. [Ref. 27.]

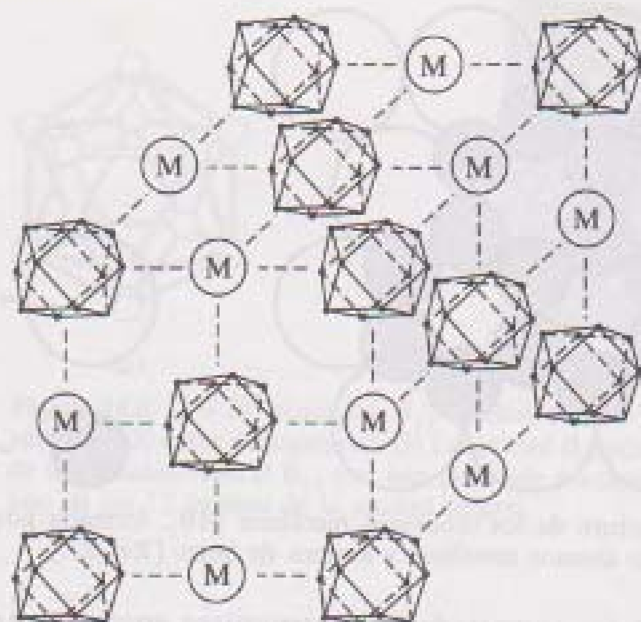


Figura 14.12. La estructura de retículo tridimensional de MB_{12}. Los grupos de cubooctaedros B_{12} reemplazan a los aniones cloruro, mientras que los átomos metálicos reemplazan a los cationes sodio en la estructura NaCl que se muestra en la Figura 7.22*a*.

con los átomos M en los huecos octaédricos. Una vez más las unidades B_{12}, del mismo modo que las unidades B_6 anteriormente, están enlazadas juntas formando un empaquetamiento inmenso, bonito y ordenado.

Dada su naturaleza entrelazada muy extendida, no es sorprendente que los boruros sean materiales muy duros, con altos puntos de fusión, no volátiles y químicamente inertes. Los boruros pueden resistir una alta variedad de fuerzas incluyendo muy altas temperaturas y grados de fricción así como la acción de ácidos fuertes y sales y metales fundidos. Piensa en alguna situación donde se requieran estos tipos de resistencia física y química y probablemente se estarán utilizando los boruros. Las aplicaciones incluyen aspas de turbinas, toberas de cohetes, recipientes para reacciones a altas temperaturas («navecillas», crisoles, etcétera), polvos para pulir y moler, pastillas de frenos y embragues, e incluso una nueva generación de chalecos antibalas de bajo peso. Los boruros son también buenos conductores de la electricidad y encuentran utilidad como electrodos industriales duros y resistentes.

Además de estas propiedades físicas y químicas, el boro tiene propiedades nucleares que aumentan su utilidad. El isótopo de boro 10 absorbe neutrones eficazmente. Nota que los productos de la absorción, mostrados en la Ecuación (14.12), son isótopos no radiactivos de helio y litio:



$$ {}^{1}_{0}n + {}^{10}_{5}B \longrightarrow {}^{7}_{3}Li + {}^{4}_{2}He \qquad (14.12) $$

Esta capacidad de absorber neutrones, hace a los boruros adecuados para un gran número de aplicaciones nucleares, tales como barras de control y blindajes para neutrones. La Ecuación (14.12) es también la base de un contador de neutrones que o bien tiene boro en sus paredes internas o bien está lleno con un gas como el trifluoruro de boro.

Boratos

El ácido bórico, H_3BO_3, como hemos discutido previamente (pág. 423), acepta un ion OH^- en el sentido de Lewis y es, por tanto, monobásico en lugar de tribásico. Por otra parte, el anión borato BO_3^{3-}, se nombra como si el ácido bórico pudiese de hecho, perder la totalidad de sus tres protones. (A veces a BO_3^{3-} se le llama ortoborato, con el prefijo *orto*-derivado del griego que significa «exacto» o «correcto».) Mientras BO_3^{3-} es el mejor ejemplo de un borato, resulta, de modo no sorprendente dada la anterior discusión de los boruros, que hay un gran número de boratos con gran variedad de estructuras, algunas de las cuales se muestran en la Figura 14.13.

Los metaboratos se forman cuando las unidades BO_3^{3-} se unen entre sí para formar cadenas o anillos. (*Meta*- se deriva del griego *meta* para «con» o «después» y significa «entre dos» o «entre varios».) Los boratos tridimensionales de los cuales $B(OH)_4^-$ (tetrahidroxoborato) y $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$ (perborato)

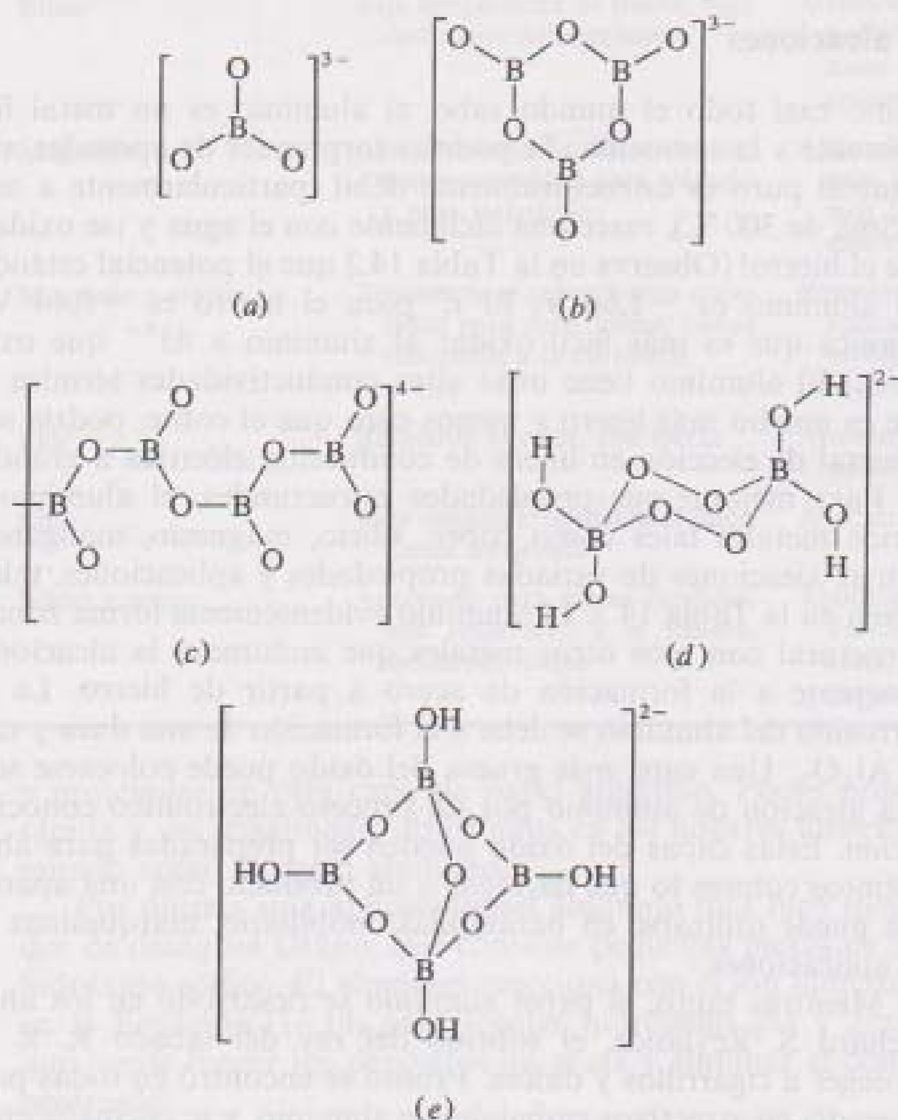
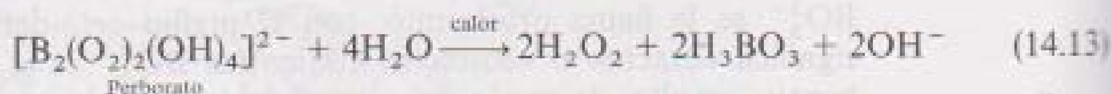


Figura 14.13. Variedad de estructuras de boratos: (*a*) ortoborato BO_3^{3-}; (*b*) metaborato cíclico, $B_3O_6^{3-}$; metaborato en cadena, BO_2^-; (*d*) perborato $[B_2O_2(OH)_4]^{2-}$; (e) bórax, $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$.

son ejemplos sencillos, culminan en el bórax, $Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 8H_2O$, que contiene el anión $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ que se muestra en la Figura 14.13*e*. Algunos detergentes y «blanqueantes de seguridad» (para ropa de color) contienen perborato sódico que se hidroliza en agua muy caliente para formar peróxido de hidrógeno como se muestra en la Ecuación (14.13):



$$\underset{\text{Perborato}}{[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}} + 4H_2O \xrightarrow{\text{calor}} 2H_2O_2 + 2H_3BO_3 + 2OH^- \qquad (14.13)$$

El perborato sódico también se utiliza como desinfectante y antiséptico por vía tópica. Los distintos boratos son bastante similares a los silicatos, como se discutirá en el siguiente capítulo.

14.4. ALUMINIO, GALIO, INDIO Y TALIO: REACCIONES Y COMPUESTOS DE INTERES POR SUS APLICACIONES

Aluminio metal y aleaciones

Como casi todo el mundo sabe, el aluminio es un metal ligero, duradero, resistente a la corrosión. Te podrías sorprender de aprender, sin embargo, que el metal puro es estructuralmente débil (particularmente a temperaturas por encima de 300 °C), reacciona fácilmente con el agua y ¡se oxida más fácilmente que el hierro! (Observa en la Tabla 14.2 que el potencial estándar de reducción del aluminio es −1,66 V. El $E°$ para el hierro es −0,44 V. Todo lo cual significa que es más fácil oxidar al aluminio a Al^{3+} que oxidar el hierro a Fe^{2+}.) El aluminio tiene unas altas conductividades térmica y eléctrica y ya que es mucho más ligero y menos caro que el cobre, podría ser efectivamente el metal de elección en líneas de conducción eléctrica a grandes distancias.

Para mejorar sus propiedades estructurales, el aluminio se mezcla con varios metales tales como cobre, silicio, magnesio, manganeso y zinc para formar aleaciones de variadas propiedades y aplicaciones, tales como las que se ven en la Tabla 14.3. El aluminio evidentemente forma zonas de estabilidad estructural con esos otros metales que endurecen la aleación en un proceso semejante a la formación de acero a partir de hierro. La resistencia a la corrosión del aluminio se debe a la formación de una dura y resistente película de Al_2O_3. Una capa más gruesa del óxido puede colocarse sobre el aluminio o la aleación de aluminio por un proceso electrolítico conocido como *anodización*. Estas capas del óxido pueden ser preparadas para absorber tintes de distintos colores lo que da lugar a un producto con una apariencia agradable que puede utilizarse en barandillas, mobiliario, marquesinas y otra variedad de aplicaciones.

Mientras tanto, el papel aluminio se desarrolló en los años cuarenta por Richard S. Reynolds, el sobrino del rey del tabaco R. R. Reynolds, para proteger a cigarrillos y dulces. Pronto se encontró en todas partes. La comida se vendía en atractivos embalajes de aluminio, y se cocinaba en fuentes y platos de aluminio o en parrillas de barbacoa o en hornos de asar forrados de papel aluminio. Mientras se hacía la comida las sobras eran de nuevo recubiertas

Tabla 14.3. Composiciones, propiedades y aplicaciones de algunas aleaciones de aluminio

Principal material aleante	Propiedades	Aplicaciones
Ninguna o trozos de Cu	Buena conductividad eléctrica y térmica; excelente capacidad para trabajarlo	Hojas, láminas, alambres y tuberías; cables eléctricos
Cobre	Alta fuerza; alta resistencia a la fractura	Aviones; tanques de combustibles y oxidante; estructura primaria de los vehículos espaciales de los cohetes Saturno
Manganeso	Fuerza moderada; buena capacidad para trabajarlo; buena capacidad para soldarlo	Utensilios de cocina; cañerías; para empacar; tanques de almacenaje; botes de cerveza y bebida
Silicio	Baja temperatura de fusión; bajo coeficiente de expansión	Alambre de soldadura; piezas fundidas; puede ser anodizado hasta un color gris atractivo; aplicaciones en arquitectura
Magnesio	Alta resistencia a la corrosión; buena capacidad para soldarlo y para trabajarlo	Aplicaciones marítimas; blindaje para vehículos militares; extremos de botes de bebida; accesorios automóviles
Magnesio y silicio	Resistencia al calor; buena capacidad para darle forma; buena resistencia a la corrosión	Remolques, camiones y otras aplicaciones de transporte; mobiliario y aplicaciones en arquitectura.
Zinc	Resistente al calor; alta fuerza	Armazones de aviones y otras partes con altas tensiones
Litio	Baja densidad; resistente al calor; fuerza moderada	Aplicaciones aeroespaciales
Silicio y cobre	Adecuado para piezas fundidas; alta resistencia a la tensión; moderada fuerza	Aplicaciones en arquitectura; motores fundidos de automotores, bloques de cilindros y pistones

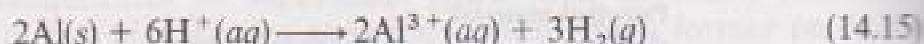
y protegidas en otra capa de papel aluminio. Pocos productos han sido tan rápida y universalmente absorbidos en los hogares americanos, y del resto del mundo como el papel aluminio.

Por último, una aplicación del aluminio más bien inesperada es el limpiador de desagües Drāno, que contiene pequeñas piezas de metal mezcladas con hidróxido sódico. El aluminio reacciona con el ion hidróxido como se muestra en la Ecuación (14.14) para formar hidrógeno gas y gran cantidad de calor que puede fundir los depósitos de grasa y eliminar el contenido del sumidero obstruido:



$$2Al(s) + 6H_2O(l) + 2OH^-(aq) \longrightarrow \underset{\text{Aluminato}}{2Al(OH)_4^-(aq)} + 3H_2(g) \qquad (14.14)$$

Aluminio (y galio) también reaccionan con ácidos como se muestra en la Ecuación (14.15)



$$2Al(s) + 6H^+(aq) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3H_2(g) \qquad (14.15)$$

Aunque el ion aluminato se muestra como $Al(OH)_4^-(aq)$ en la Ecuación (14.14), el número de coordinación característico del catión aluminio es 6 en este anión acuoso así como en el $Al^{3+}(aq)$ de la Ecuación (14.15). Sus estructuras se muestran en la Figura 14.14. También se muestra en la figura una representación más adecuada de la naturaleza anfótera del hidróxido de aluminio, que es realmente $Al(OH)_3(H_2O)_3$. Nota que el $H^+(aq)$ protona un hidróxilo del hidróxido hidratado, mientras el $OH^-(aq)$ arranca un protón de una molécula de agua coordinada en el complejo. No se rompen enlaces Al—O durante el proceso. Otros hidróxidos anfóteros incluidos los de berilio (nota aquí la relación diagonal), galio, zinc, estaño(II) y plomo(II), reaccionan de la misma manera (Si has visto el Capítulo 5 probablemente reconocerás esas reacciones como las de un ligando coordinado.)

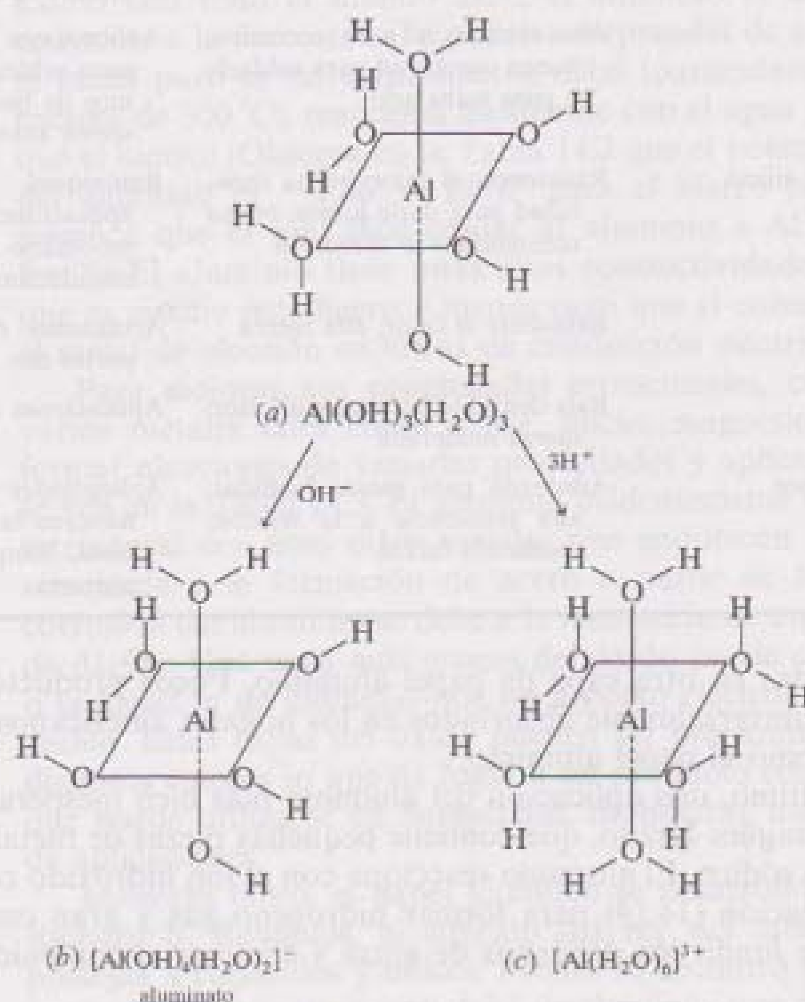


Figura 14.14. (*a*) El anfótero $Al(OH)_3(H_2O)_3$ reacciona con una base (OH^-) para producir (*b*) $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$ o con un ácido (H^+) para producir (*c*) $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

Alumbres

Las sales hidratadas tales como $AlX_3 \cdot 6H_2O$ (X = Cl, Br, I) y las sales dobles o alumbres $MAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (M = una variedad de cationes unipositivos incluyendo NH_4^+), contienen el ion hexaacuoaluminio y otros cationes M^+ hidratados. Las propiedades astringentes de los alumbres utilizados desde tiempos antiguos ya han sido mencionadas. En cierto modo, algunas cosas nunca cambian; el «clorhidrato de aluminio» uno de los ingredientes activos que se incluyen en una variedad de desodorantes antitranspirantes, utiliza la misma propiedad de los compuestos de aluminio. Evidentemente estas sales son astringentes en virtud del hecho de que cierran las glándulas sudoríparas por alteración del enlace de hidrógeno entre las moléculas proteicas.

Soluciones saturadas de alumbres mantenidas a temperatura constante producen grandes y bonitos cristales de varios colores que se producen por la sustitución parcial de varios cationes de metales de transición por el aluminio en el alumbre. La adición del alumbre de amonio (donde $M^+ = NH^{4+}$) al agua produce un precipitado ligero y gelatinoso, o *floc*, de hidróxido de aluminio que purifica el agua de beber. La naturaleza esponjosa y poco cohesionada del $Al(OH)_3$ se atribuye a menudo al enlace de hidrógeno entre el precipitado y las moléculas de agua.

Alúmina

La forma pura del Al_2O_3, llamada alúmina, es un sólido blanco que puede existir en una gran variedad de polimorfos. *Polimorfo* se refiere a una particular forma cristalina de un compuesto, mientras que alótropo, definido por primera vez en el Capítulo 11 se refiere a una forma molecular diferente de un elemento. (*Morfo* proviene del griego *morphē*, que significa «forma».) Así, el Al_2O_3 cristaliza en varias formas diferentes que se suelen designar con letras griegas como prefijos.

En la α-Al_2O_3 los iones óxido forman un empaquetamiento compacto y los iones aluminio ocupan los huecos octaédricos. La γ-Al_2O_3 es una estructura espinela con defectos en la cual no hay suficientes cationes para ocupar la fracción normal de huecos tetraédicos y octaédricos. El Al_2O_3 que se forma en la superficie del aluminio metal es un tercer polimorfo basado en la estructura del NaCl donde faltan un tercio de iones aluminio del empaquetamiento cúbico compacto de los óxidos (Ver Capítulo 7 para más detalles de la estructura cristalina.)

La α-Al_2O_3 se encuentra en la naturaleza como corindón que se utiliza como abrasivo en productos tales como ruedas de molino, papel de lija y pasta de dientes. Las formas cristalinas impuras de Al_2O_3 (con las impurezas dadas entre paréntesis) son valiosas y bonitas gemas entre las que se encuentran el rubí rojo (Cr^{3+}), el zafiro azul (Fe^{2+}, Fe^{3+} y Ti^{4+}), la esmeralda oriental verde (Cr^{3+} y Ti^{3+}) la amatista oriental violeta (Cr^{3+} y Ti^{4+}) y el topacio oriental amarillo (Fe^{3+}). El rubí y el zafiro se producen también industrialmente a gran escala como un corindón con calidad de gema llamado algunas veces *zafiro blanco*.

La estabilidad extrema de Al_2O_3 hace al aluminio útil para la reducción de una variedad de óxidos metálicos a sus correspondientes metales utilizando una reacción de *aluminotermia*. Varios ejemplos de la reacción se dan en las Ecuaciones (14.16) y (14.17):



$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(s) \qquad (14.16)$$



$$2Al(s) + Cr_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2Cr(s) \qquad (14.17)$$

La reacción de aluminotermia es una reacción exotérmica violenta y muy impresionante que produce una enorme cantidad de calor que suelda juntas las enormes varillas reforzantes de acero que se utilizan en la construcción de algunos edificios gigantes. Está también en la base de varios tipos de dispositivos incendiarios. La combustión del aluminio cuando se mezcla con perclorato amónico tiene la fuerza suficiente para utilizarlo como propelente sólido para los cohetes utilizados en el programa de lanzaderas espaciales de los Estados Unidos.

Compuestos de galio, indio y talio

Hay comparativamente pocas aplicaciones para los compuestos de galio, indio y talio. El arseniuro de galio es un importante semiconductor (ver Sección 15.5) y se utiliza en diodos emisores de luz (LED)[1] presentes antiguamente en las pantallas de las calculadoras. Aunque han sido desplazados por las pantallas de cristal líquido los LEDs todavía se utilizan en aplicaciones donde se desea una fuente de luz. El $MgGa_2O_4$ es un fosforescente verde brillante que se utiliza en los procesos Xerox, el $YSr_2Cu_2GaO_7$ es un buen ejemplo de superconductor de alta temperatura reciente que contiene galio, el In_2O_3 y el Tl_2O se utilizan en la manufactura de vidrio y los cristales de TlBr y TlI tienen la especial propiedad de transmitir la luz infrarroja. A pesar de todo estos tres elementos siguen siendo raros, muy dispersos e infrautilizados.

14.5. TEMA SELECCIONADO PARA TRATAR EN PROFUNDIDAD: COMPUESTOS DEFICIENTES EN ELECTRONES

La principal característica que distingue a los elementos del Grupo 3A del resto de los elementos representativos es la existencia de los llamados compuestos deficientes en electrones. Puedes recordar referencias anteriores, en este libro y en otras partes, de compuestos de ese tipo. No es inusual para boro, aluminio, galio y ocasionalmente berilio y litio el formar compuestos en los cuales el metal se encuentra rodeado por menos de un octete de electrones. Por supuesto uno debería ser cuidadoso con frases como «deficiente de electrones». Ya que parece implicar que hay algo mal con tales compuestos. De hecho, es más apropiado decir que algo está mal con las teorías que tradicionalmente se han empleado para representar el enlace químico.

[1] LED, del inglés *light-emitting diodes*, diodos emisores de luz.

En lo que respecta a este libro, se ha explicado una gran cantidad de química en términos de lo que podríamos llamar más específicamente enlaces de *dos-centros-dos-electrones* (2c-2e). En esos enlaces sencillos «normales» (2c-2e), dos átomos (centros) se mantienen unidos por un enlace sencillo mediante la compartición de los dos electrones que hay entre ellos. Los dos electrones están «localizados» entre los dos centros. Ahora puedes recordar las estructuras resonantes y la deslocalización de enlace pi en especies tales como nitrato, trióxido de azufre y otros semejantes, pero con el descubrimiento de los compuestos deficientes en electrones tales como aquellos presentes en los borohidruros o *boranos*, los químicos sufrieron un cambio radical de su visión del enlace químico. Primero discutiremos el descubrimiento de estos compuestos y luego procederemos a describir el enlace entre ellos.

Los primeros de estos compuestos fueron sintetizados por Alfred Stock, un químico alemán que trabajó en la primera parte de este siglo. El preparó una serie de borohidruros por reacción entre el boruro de magnesio, MgB_2, con varios ácidos minerales como se muestra en la Ecuación (14.18):



$$MgB_2 + HCl \longrightarrow \text{mezcla de } B_4H_{10},\ B_5H_9,\ B_5H_{11},\ B_6H_{10},\ \text{y } B_{10}H_{14} \quad (14.18)$$

Observa que no se formaba BH_3 (que debería llamarse *borano* por similitud con compuestos tales como el metano CH_4) tal y como podía esperarse. Después de calentar B_4H_{10} a 100°C, se descompone al compuesto de esa fórmula empírica, pero su fórmula molecular es B_2H_6 y por ello se llama *diborano*.

Stock encontró que eran materiales incómodos para trabajar con ellos. Como se ve en la Tabla 14.4, a menudo son volátiles, altamente reactivos, sensibles a la humedad, sensibles al aire y/o inflamables espontáneamente. Consecuentemente, inventó nuevas técnicas de vacío que utilizó con una variedad de dispositivos, válvulas, «flotadores», etc., conteniendo mercurio, de modo que podía manejar los compuestos en una atmósfera inerte y por tanto evitar su descomposición. Como resultado, él y sus colaboradores desarrollaron envenenamiento por mercurio al utilizar esas técnicas y experimentaron síntomas tales como dolores de cabeza, aturdimiento, temblores, ansiedad, indecisión, pérdida de memoria y de la capacidad de concentrarse, así como

Tabla 14.4. Propiedades de algunos boranos

Fórmula	Nombre[†]	Estado físico a 25°C	Reacción con aire	Estabilidad térmica a 25°C
B_2H_6	Diborano(6)	Gas	Inflamable espontáneamente	Bastante estable
B_4H_{10}	Tetraborano(10)	Gas	Estable si está puro	Se descompone rápidamente
B_5H_9	Pentaborano(9)	Líquido	Inflamable espontáneamente	Estable
B_5H_{11}	Pentaborano(11)	Líquido	Inflamable espontáneamente	Se descompone rápidamente
B_6H_{10}	Hexaborano(10)	Líquido	Estable	Se descompone lentamente
$B_{10}H_{14}$	Decaborano(14)	Sólido	Muy estable	Estable

[†] El número de átomos de boro se indica por un prefijo y el número de átomos de hidrógeno se da por un numeral arábigo entre paréntesis.

un serio deterioro mental. De hecho, al final de su vida, Stock perdió la cabeza. Pero hasta 1924, quince años después de que comenzara su trabajo en esos compuestos, no se diagnosticó correctamente ese misterioso conjunto de síntomas como debido al mercurio.

Stock dedicó mucho de la última parte de su vida a investigar las causas y prevención del envenenamiento por mercurio, que él llamó *Quecksilbervergiftung*. Alfred Stock, que nunca recibió el Premio Nobel, tuvo gran interés en la nomenclatura y se le honra por la *nomenclatura de Stock* de la química inorgánica moderna que se utiliza actualmente. Este es el sistema que has aprendido en la química básica y por el cual compuestos tales como TlI y $SnCl_4$ se llaman yoduro de talio(I) y cloruro de estaño(IV), respectivamente, mejor que sus viejos nombres de yoduro talioso y cloruro estánnico.

Las estructuras de algunos de los boranos más sencillos se muestran en la Figura 14.15. Una vez que esas estructuras estuvieron bien establecidas, los químicos comprobaron rápidamente que el enlace en ellos no podía explicarse por los esquemas tradicionales. Un número pequeño de electrones era la causa del problema. Elijamos el diborano como prototipo. Cada uno de los dos átomos de boro aporta tres electrones de valencia, y los seis hidrógenos aportan uno cada uno. Esto conduce a un total de doce electrones, dos menos que los necesarios para los enlaces convencionales dos-centros-dos-electrones (2c-2e). En otras palabras, nosotros necesitamos catorce electrones para una estructura tal como la encontrada en la Figura 14.16*a*, y no tenemos suficientes. El compuesto es deficiente en electrones. ¿Cómo se resuelve este problema?

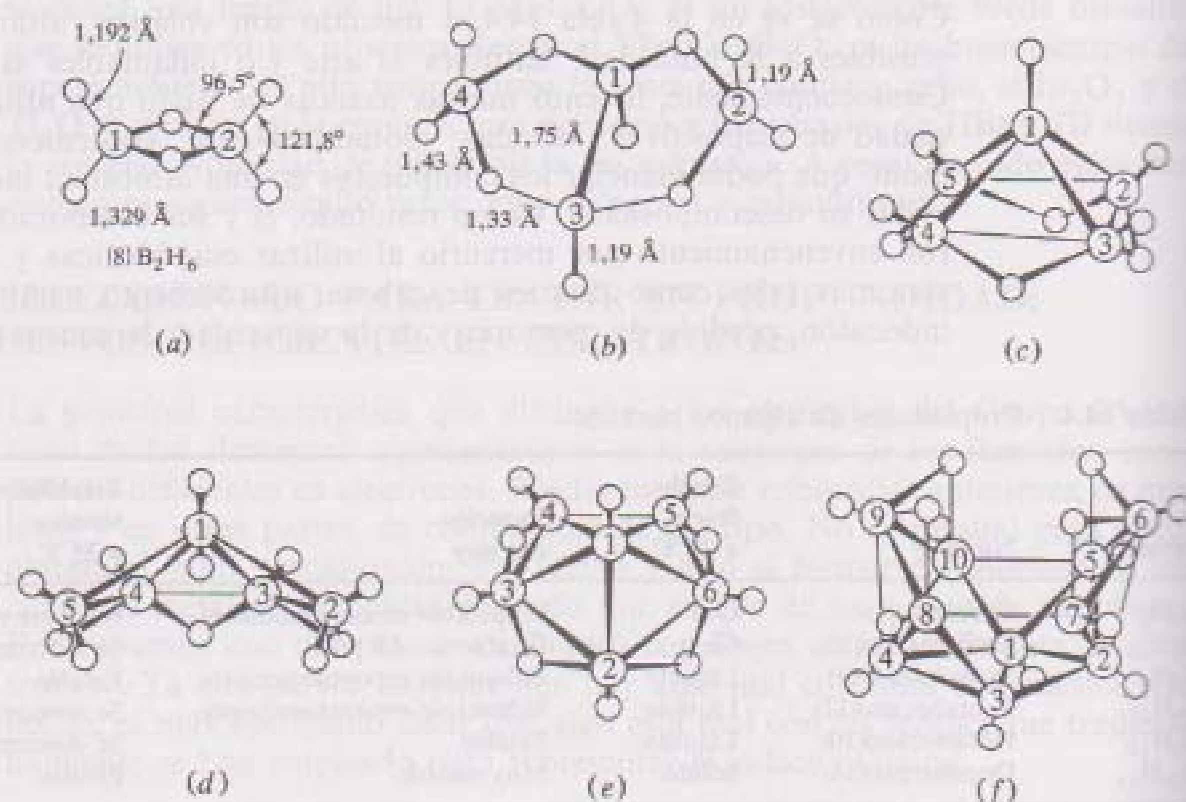


Figura 14.15. Las estructuras de los boranos más sencillos (*a*) diborano, (*b*) B_4H_{10}, (*c*) B_5H_9, (*d*) B_5H_{11}, (*e*) B_6H_{10}, (*f*) $B_{10}H_{14}$.

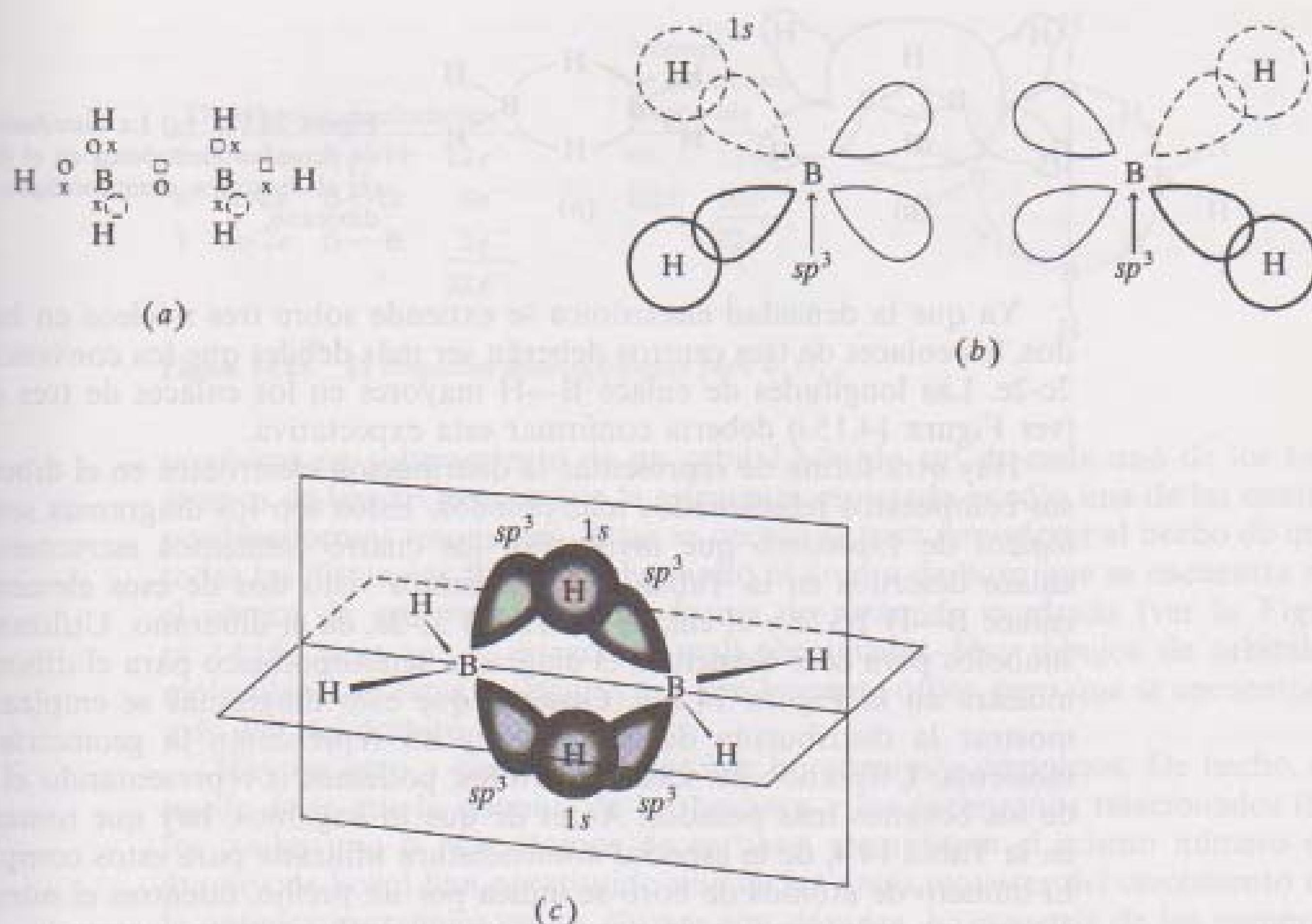


Figura 14.16. Tres representaciones del enlace en el diborano. (*a*) Los doce electrones disponibles (tres de cada boro, cuadrados y círculos; seis de los seis hidrógenos, son las x), dos menos (círculos punteados) que los necesarios para formar enlaces dos-centros-dos-electrones; (*b*) los sp^3 de los átomos de boro forman enlaces regulares dos-centros-dos-electrones con los átomos de hidrógeno «terminales»; (*c*) el par de enlaces tres-centros-dos-electrones cada uno incluyendo dos átomos de boro y un átomo de hidrógeno. [(*c*) adaptado de Ref. 4, pág. 179.]

La solución por la cual William Lipscomb recibió el Premio Nobel en 1976, está en la existencia de enlaces multicéntricos. Mientras los enlaces más sencillos son del tipo 2c-2e, otros pueden tener más de dos centros; esto es ser *multicéntricos*. Asumiendo que cada boro en el diborano forma híbridos sp^3, dibujemos dos átomos de hidrógeno «terminales» enlazados a cada boro utilizando los enlaces regulares 2c-2e formados entre un orbital híbrido sp^3 del boro y el orbital atómico 1*s* del hidrógeno como se muestra en la Figura 14.16*b*. Observa que sólo quedan cuatro electrones. Estos se utilizan para formar dos enlaces *tres-centros*-dos-electrones (3c-2e) como se muestra en la Figura 14.16*c*. Los enlaces de tres centros resultan a partir del solapamiento de un orbital híbrido sp^3, de cada boro y el orbital atómico 1*s* del hidrógeno. Además los dos electrones en cada uno de esos enlaces de tres centros se extienden sobre los tres átomos y los mantienen juntos. La distribución total de densidad electrónica en la molécula se muestra en la Figura 14.17*a*. Comprensiblemente a esos enlaces se les llama a veces *enlaces banana*.

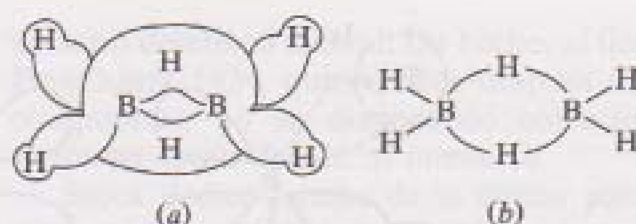


Figura 14.17. (*a*) La distribución total de densidad electrónica en el diborano; (*b*) el diagrama semitopológico para el diborano.

Ya que la densidad electrónica se extiende sobre tres núcleos en lugar de dos, los enlaces de tres centros deberán ser más débiles que los convencionales 2c-2e. Las longitudes de enlace B—H mayores en los enlaces de tres centros (ver Figura 14.15*a*) debería confirmar esta expectativa.

Hay otra forma de representar la distribución electrónica en el diborano y sus compuestos relacionados más pesados. Estos son los diagramas *semitopológicos* de Lipscomb que involucran los cuatro elementos estructurales de enlace descritos en la Tabla 14.5. Ya hemos visto dos de esos elementos, el enlace B—H 2c-2e y el enlace B—H—B 3c-2e, en el diborano. Utilizando los símbolos para esos elementos el diagrama semitopológico para el diborano se muestra en la Figura 14.17*b*. Observa que esos diagramas se emplean para mostrar la distribución de electrones y no representan la geometría de la molécula. Utilizando las ideas anteriores, podemos ir representando el enlace de los boranos más pesados. Antes de que lo hagamos, hay que tomar nota, en la Tabla 14.4, de la especial nomenclatura utilizada para estos compuestos. El número de átomos de boro se indica por un prefijo, mientras el número de átomos de hidrógeno se da por un númeral arábigo entre paréntesis.

El diagrama semitopológico para el tetraborano, B_4H_{10}, se da en la Figura 14.18 junto con indicaciones del número de electrones disponible y cómo se distribuyen entre los varios elementos que enlazan la estructura. Podría ser instructivo comparar ese diagrama con la estructura real dada en la Figura 14.15*b*. Observa que la naturaleza curvada de esa molécula no se dibuja en el diagrama semitopológico. Esta molécula contiene un enlace B—B normal 2c-2e.

En el pentaborano(9), B_5H_9, mostrado en la Figura 14.19, el cuarto elemento que une la estructura, el enlace B—B—B, 3c-2e, está presente. Este

Tabla 14.5. Elementos de enlace estructurales en los boranos

Elemento enlazado en la estructura	Símbolo
Enlace terminal B—H 2c-2e	B—H
Enlace B—H—B 3c-2e	B / H \ B
Enlace B—B 2c-2e	B—B
Enlace B—B—B 3c-2e	B (arriba), B B (abajo) unidos en Y

Distribución de electrones				Número de electrones disponible	
6	2c-2e	B—H:	$12e^-$	4B:	$12e^-$
4	3c-2e	B$\overset{H}{\frown}$B:	$8e^-$	10H:	$10e^-$
1	2c-2e	B—B:	$2e^-$		$22e^-$
			$22e^-$		

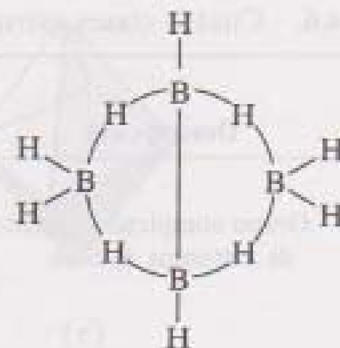


Figura 14.18. El diagrama semitopológico para B_4H_{10}.

involucra un solapamiento de un orbital híbrido sp^3 de cada uno de los tres átomos de boro. Observa que la estructura mostrada es sólo una de las cuatro posibles formas resonantes. Estas se necesitan para considerar el hecho de que todas las distancias B—B involucrando al átomo de boro que se encuentra en el vértice de esta molécula con forma de pirámide cuadrada (ver la Figura 14.15*c* para ver la estructura real) son iguales. Hay dibujos de orbitales moleculares de estas moléculas que son bastante útiles, pero que se encuentran más allá del ámbito de este libro.

Hay un gran y creciente número de boranos más complejos. De hecho, se puede decir que la química de los boranos y los carboranos relacionados (en los cuales uno o más átomos de carbono reemplazan el mismo número de átomos de boro) han constituido una de las áreas mayores del crecimiento de la química inorgánica en las últimas tres décadas. La mayoría de los numerosos boranos, neutros o aniónicos, pueden ser organizados en cuatro clases (closo, nido, arachno y conjuncto) de compuestos como se muestra en la Tabla 14.6. Los carboranos pueden ser organizados de la misma manera. Los conjuntos de átomos tanto en boranos como en carboranos pueden a menudo organizarse como derivados de una de las nueve estructuras poliédricas que se muestran en la Figura 14.20.

Como observó Stock, los boranos son peligrosamente reactivos, y deben tomarse las adecuadas precauciones cuando se sintetizan. El diborano, que se encuentra cuando uno debería esperar BH_3, puede ser preparado a partir de

Distribución de electrones				Número de electrones disponible	
5	2c-2e	B—H:	$10e^-$	5B:	$15e^-$
4	3c-2e	B$\overset{H}{\frown}$B:	$8e^-$	9H:	$9e^-$
2	2c-2e	B—B:	$4e^-$		$24e^-$
1	3c-2e	B(B)B:	$2e^-$		
			$24e^-$		

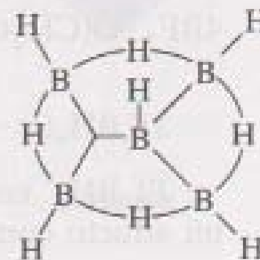


Figura 14.19. El diagrama semitopológico para B_5H_9. (Esta es una de las cuatro posibles estructuras resonantes.)

Tabla 14.6. Cuatro clases estructurales de los boranos neutros y aniónicos

Clase (tipo)	Descripción	Ejemplos (1)	(2)	(3)	(4)
Closo (jaula)	Grupo completo y cerrado de *n* átomos de boro	$B_6H_6^{2-}$	$B_7H_7^{2-}$	$B_{11}H_{11}^{2-}$	$B_{12}H_{12}^{2-}$
Nido (nido)	Grupos abiertos B_{n-1} formados por eliminación de 1 B de un poliedro B_n	B_5H_9	B_6H_{10}	$B_{10}H_{14}$	$B_{11}H_{14}^-$
Arachno (telaraña)	Grupos B_{n-2} formados por eliminación de 2 átomos de B de un poliedro B_n	B_4H_{10}	B_5H_{11}	$B_9H_{14}^-$	$B_{10}H_{14}^{2-}$
Conjuncto (conjunto)	Formado por unión de dos o más de los tipos de grupos anteriores	$B_{10}H_{16}$ (2 unidades B_5H_8)		B_8H_{18} (2 unidades B_4H_9)	

varios compuestos de boro(III) como se muestra en las Ecuaciones (14.19). Observa que en la Ecuación (14.19*b*) el material de partida es el «eterato» de BF_3, el cual, como se mencionó anteriormente y se mostró en la Figura 14.6, es un material más conveniente para trabajar que el gaseoso BF_3.



$$8BF_3 + 6NaH \longrightarrow 6NaBF_4 + B_2H_6 \qquad (14.19a)$$



$$4BF_3 \cdot O(CH_2CH_3)_2 + 3LiAlH_4 \longrightarrow 3LiAlF_4 + 2B_2H_6 + (CH_3CH_2)_2O \qquad (14.19b)$$



$$2KBH_4(s) + 2H_3PO_4(l) \longrightarrow B_2H_6(g) + 2NaH_2PO_4(s) + 2H_2(g) \qquad (14.19c)$$

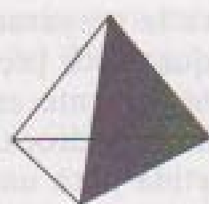
El BH_3, como vimos anteriormente con BF_3, puede ser preparado como un aducto como se muestra en las Ecuaciones (14.20):



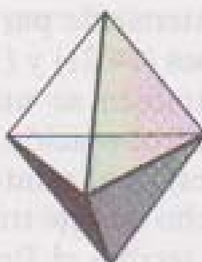
$$B_2H_6 + 2CO \longrightarrow 2H_3B \leftarrow :CO \qquad (14.20a)$$



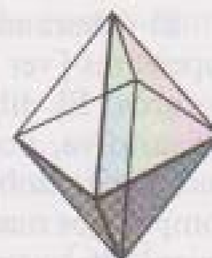
$$B_2H_6 + 2R_3N \longrightarrow 2H_3BNR_3 \qquad (R = CH_3,\ CH_2CH_3,\ \text{etc.}) \qquad (14.20b)$$



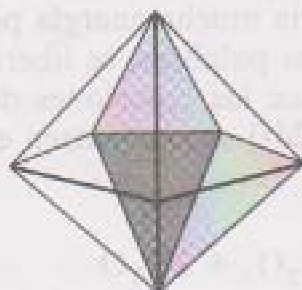
(*a*)
Tetraedro



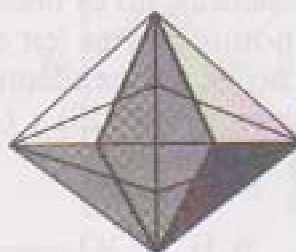
(*b*)
Bipirámide trigonal



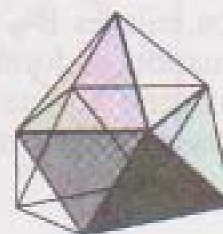
(*c*)
Octaedro



(*d*)
Bipirámide pentagonal



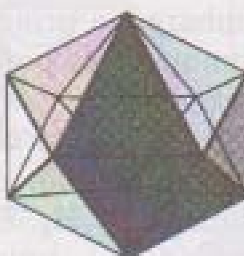
(*e*)
Dodecaedro



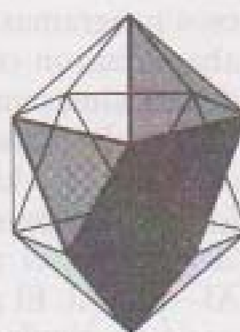
(*f*)
Prisma trigonal tri-apicado



(*g*)
Antiprisma de Arquímedes bi-apicado



(*h*)
Cubo-octadecaedro



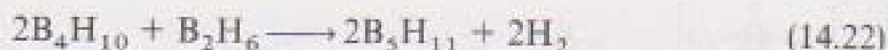
(*i*)
Icosaedro

Figura 14.20. Los nueve poliedros a partir de los cuales se derivan las estructuras de los boranos y carboranos. [Ref. 28.]

El diborano es el material de partida para la preparación de los boranos superiores [ver Ecuaciones (14.21) y (14.22)] que Stock preparó a partir de los boruros. El diborano también se utiliza extensamente en química orgánica preparativa, donde la hidroboración de olefinas (hidrocarburos conteniendo uno o más dobles enlaces) es el punto de partida para una serie completa de compuestos nuevos. Mucho de este trabajo pionero fue hecho por H. C. Brown quien con posterioridad recibió el Premio Nobel de química de 1979.



$$B_2H_6 \xrightarrow[\text{diez días}]{\text{presión}} B_4H_{10} + H_2 \qquad (14.21)$$

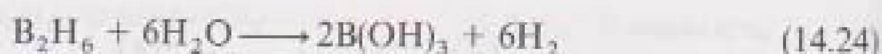


$$2B_4H_{10} + B_2H_6 \longrightarrow 2B_5H_{11} + 2H_2 \qquad (14.22)$$

Dado que los enlaces B—H (particularmente los enlaces 3c-2e) son bastante débiles (en otras palabras, no es necesaria mucha energía para romperlos) y los enlaces B—O son muy fuertes (en otras palabras, se libera mucha energía cuando se forman), no es sorprendente que las reacciones del diborano con oxígeno y agua [Ecuaciones (14.23) y (14.24)] se encuentren entre las reacciones más exotérmicas conocidas.



$$B_2H_6 + 3O_2 \longrightarrow B_2O_3 + 3H_2O \qquad (14.23)$$



$$B_2H_6 + 6H_2O \longrightarrow 2B(OH)_3 + 6H_2 \qquad (14.24)$$

De hecho, en los años cincuenta los Estados Unidos iniciaron programas llamados Proyecto ZIP y Proyecto HERMES (Hermes fue el griego mensajero de los dioses) que investigaron la posibilidad de utilizar los boranos como *supercombustibles* para cohetes espaciales y aviones a reacción. El decaborano(14), el más estable de los boranos ligeros, fue producido en toneladas para esos programas. Sin embargo, a principios de los años sesenta, los boranos se abandonaron como combustibles potenciales debido a su alto coste, dificultades de almacenaje y toxicidad.

Los boranos no son los únicos compuestos que presentan enlaces multicéntricos. El hidruro de aluminio, o alano, AlH_3, se encuentra en ambas formas monómera y dímera, Al_2H_6. En la fase sólida es más adecuado formularlo como el polímero $(AlH_3)_n$ unido por enlaces puentes de tres centros Al—H—Al. El galano, GaH_3, es un líquido viscoso presumiblemente de composición similar. Hay una variedad de compuestos de aluminio, magnesio, berilio y litio, muchos con grupos CH_3 (metilo) que forman enlaces multicéntricos. Algunos de ellos se muestran en la Figura 14.21. $Al_2(CH_3)_6$ es similar a Al_2H_6 con el C de los grupos metilo con hibridación sp^3 formando tanto enlaces terminales como puente con los átomos de aluminio. En $[Be(CH_3)_2]_n$ y $[Mg(CH_3)_2]_n$ los enlaces puentes de tres centros se extienden indefinidamente para formar cadenas infinitas. El tetrámero metillitio $[Li(CH_3)]_4$ es quizá el más extraño de todos ellos. Está constituido por tetraedros de átomos de litio que se mantienen unidos por cuatro grupos metilo que se sitúan en el medio

de cada cara triangular para formar enlaces de cuatro-centros-dos-electrones (4c-2e) (Figura 14.21*d*).

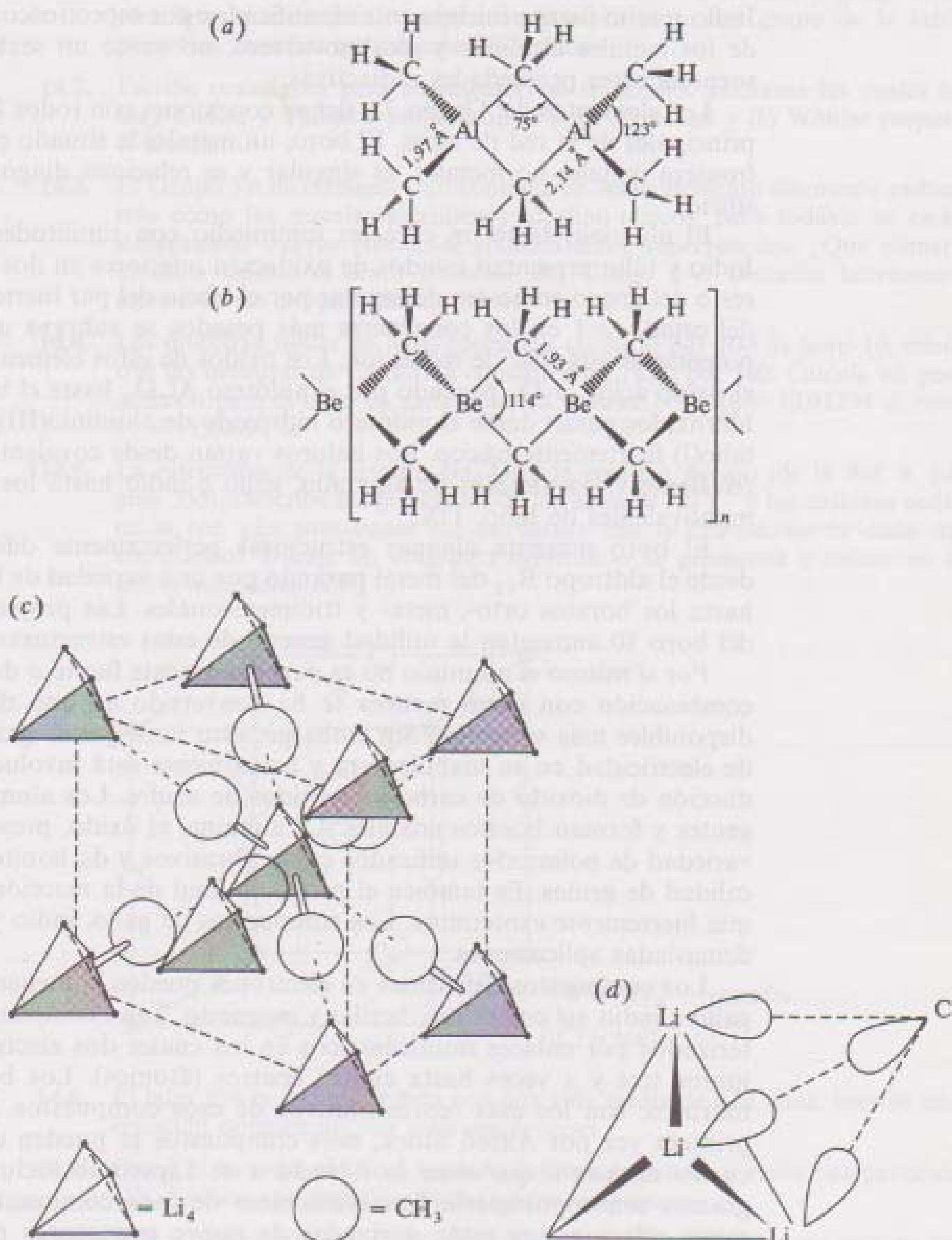


Figura 14.21. Otros compuestos deficientes en electrones que contienen enlaces multicéntricos: (*a*) $Al_2(CH_3)_6$, (*b*) $[Be(CH_3)_2]_n$, (*c*) $[Li(CH_3)]_4(s)$, y (*d*) enlaces de cuatro-centros-dos-electrones en $[Li(CH_3)]_4$. [(*c*) y (*d*) tomados de Ref. 29.]

RESUMEN

Como la mayoría de los metales alcalinos y alcalino-térreos, los elementos del Grupo 3A se aislaron por reducción (boro) o electrólisis (aluminio y galio). Indio y talio fueron inicialmente identificados por espectroscopia. A diferencia de los metales alcalinos y alcalino-térreos, no existe un sexto elemento con sorprendentes propiedades radiactivas.

Los elementos del Grupo 3A tienen conexiones con todos los componentes principales de la red de ideas. El boro, un metaloide situado por encima de la frontera metales-no metales, es singular y se relaciona diagonalmente con el silicio.

El aluminio tiene un carácter intermedio con similitudes con el berilio. Indio y talio presentan estados de oxidación inferiores en dos unidades que el resto del grupo como era de esperar por el efecto del par inerte. El predominio del estado +1 en los congéneres más pesados se subraya al considerar los potenciales estándar de reducción. Los óxidos de estos elementos varían desde el óxido ácido B_2O_3 pasando por el anfótero Al_2O_3 hasta el básico Tl_2O. Los hidróxidos pasan desde el anfótero hidróxido de aluminio(III) al hidróxido de talio(I) fuertemente básico. Los haluros varían desde covalentes como el boro trivalente y los dímeros de aluminio, galio e indio hasta los haluros iónicos monovalentes de talio, TlX.

El boro presenta algunas estructuras perfectamente diferentes que van desde el alótropo B_{12} del metal pasando por una variedad de boruros binarios hasta los boratos orto-, meta- y tridimensionales. Las propiedades nucleares del boro 10 aumentan la utilidad general de estas estructuras.

Por sí mismo el aluminio no es particularmente fuerte o duradero, pero en combinación con otros metales se ha convertido en uno de los materiales disponibles más versátiles. Sin embargo, esto hace gastar grandes cantidades de electricidad en su manufactura y actualmente está involucrado en la producción de dióxido de carbono y óxidos de azufre. Los alumbres son astringentes y forman bonitos cristales. La alúmina, el óxido, presenta una amplia variedad de polimorfos utilizados como abrasivos y da bonitos minerales con calidad de gemas. Es también el producto final de la reacción de aluminotermia fuertemente exotérmica. Los compuestos de galio, indio y talio no tienen demasiadas aplicaciones.

Los compuestos deficientes en electrones pueden contener boro, aluminio, galio e indio así como litio, berilio y magnesio. Tales compuestos están caracterizados por enlaces multicéntricos en los cuales dos electrones mantienen juntos tres y a veces hasta cuatro centros (átomos). Los boranos, o borohidruros, son los más representativos de esos compuestos. Preparados por primera vez por Alfred Stock, esos compuestos se pueden describir por los *cuatro elementos que unen la estructura* de Lipscomb incluidos en los diagramas semitopológicos. Las estructuras de esos compuestos y los carboranos relacionados están derivadas de nueve estructuras poliédricas en el intervalo del tetraedro al icosaedro. Los boranos son altamente reactivos y hace tiempo se pensó que podían ser supercombustibles para cohetes espaciales.

PROBLEMAS

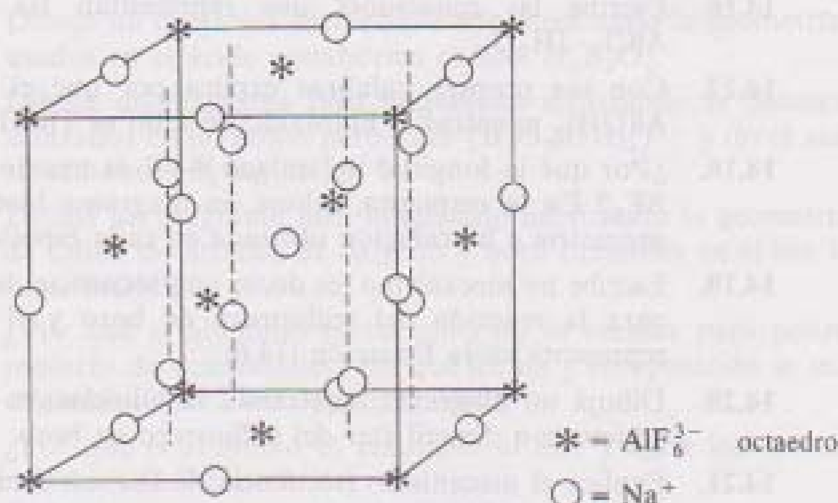
*14.1. (Crédito extra) Recurriendo a tu vasto almacén de conocimiento de la química del Grupo 3A así como a tus conocimientos de latín y griego (o de otra lengua extranjera), propón un nombre para este grupo de la tabla periódica. Justifica brevemente tu elección.

14.2. Escribe ecuaciones para representar las reacciones mediante las cuales (*a*) Gay-Lussac y Thénard prepararon el boro elemental y (*b*) Wöhler preparó el aluminio.

14.3. El Grupo 3A de elementos no contiene un sexto elemento altamente radiactivo como los metales alcalinos y alcalino-térreos, pero todavía se están sintetizando nuevos elementos transactínidos superpesados. ¿Qué número atómico tendría el sexto elemento del Grupo 3A? Describe brevemente alguna de sus propiedades químicas.

14.4. Las muestras turcas de boro contienen un 20,30 por 100 de boro 10, mientras las muestras de California contienen un 19,10 por 100. Calcula un peso atómico para el boro en cada muestra. Masas: boro 10 = 10,01294 u; boro 11 = 11,00931 u.

*14.5. La estructura de la criolita Na_3AlF_6 se muestra debajo (de la Ref. 4, página 335). Describe las posiciones de los aniones AlF_6^{3-} y los cationes sodio en la red. ¿Es consistente esa estructura con la estequiometría dada del compuesto? Dibuja un diagrama mostrando la geometría y enlace en el anión octaédrico AlF_6^{3-}.



14.6. El talio 204 es un emisor beta con una vida media de 3,81 años. Escribe una ecuación química nuclear para ese proceso.

14.7. Como el boro 10, el litio 6 también captura neutrones y emite una partícula alfa. Escribe una ecuación nuclear para ese proceso.

14.8. Indica dos ejemplos de este capítulo que puedan ilustrar cada uno de los principales componentes (ley periódica, principio de singularidad, efecto diagonal, efecto del par inerte y frontera metales-no metales) de la red de ideas interconectadas desarrollada en el Capítulo 9.

14.9. Brevemente indica y explica la tendencia general esperada para las energías de ionización de los elementos del Grupo 3A. ¿Confirman los valores reales esa tendencia general? ¿A qué, si hay alguna, se deben las excepciones a la tendencia general? Brevemente presenta una explicación para esas excepciones.

14.10. Brevemente indica y explica la tendencia general esperada para los radios atómicos de los elementos del Grupo 3A. ¿Confirman los valores reales esa tendencia general? ¿A qué, si hay alguna, se deben las excepciones a la tendencia general? Brevemente presenta una explicación para esas excepciones.

14.11. Brevemente indica y explica la tendencia general esperada para las electronegatividades de los elementos del Grupo 3A. ¿Confirman los valores reales esa tendencia general? ¿A qué, si hay alguna, se deben las excepciones a la tendencia general? Brevemente presente una explicación para esas excepciones.

14.12. Explica detalladamente por qué el boro no forma sales iónicas tales como $B^{3+}Cl_3^-$.

14.13. Explica por qué, a pesar de su fórmula, el H_3BO_3 es un ácido únicamente monoprótico.

14.14. Empleando el componente de la red de ideas que muestra el carácter ácido-base de los óxidos de los metales y de los no metales, explica por qué el óxido de boro es ácido mientras que el óxido de indio es básico.

14.15. Brevemente describe cómo podrían prepararse $TlCl_3$ y TlCl. Incluye en la respuesta las ecuaciones para estas preparaciones.

14.16. Escribe las ecuaciones que representan las obtenciones de $AlCl_3$ y $AlCl_3 \cdot 3H_2O$.

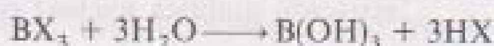
14.17. Con tus propias palabras explica por qué el hidróxido de aluminio es $Al(OH)_3$ mientras el hidróxido de talio es TlOH.

14.18. ¿Por qué la longitud del enlace B—F es mucho más larga en BF_4^- que en BF_3? En la respuesta, dibuja un diagrama bien etiquetado mostrando la geometría e hibridación utilizada en cada especie.

14.19. Escribe un mecanismo (es decir, una secuencia de sucesos a nivel molecular) para la reacción del trifluoruro de boro y el cloruro de metilo que se representa en la Ecuación (14.6).

14.20. Dibuja un diagrama mostrando la hibridación de todos los átomos en el aducto con dimetil éter del trifluoruro de boro.

14.21. Explica el mecanismo (secuencia de sucesos a nivel molecular) de la hidrólisis de un trihaluro de boro que se muestra en la Ecuación (14.8), y se repite a continuación.



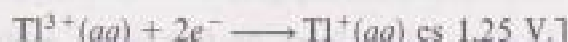
$$BX_3 + 3H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + 3HX$$

14.22. Brevemente explica por qué aluminio, galio e indio forman haluros del tipo M_2X_6 pero el talio no lo hace.

14.23. Considera el ion borohidruro BH_4^-. Describe su relación con el metano, CH_4. Dibuja un diagrama mostrando la geometría molecular y la hibridación del átomo de boro en este anión.

14.24. Utilizando los potenciales de reducción estándar de reducción para determinar la ΔG° de la reacción entre $Tl^{3+}(aq)$ y $Tl(s)$ para producir $Tl^{+}(aq)$. ¿Podría esa reacción ser termodinámicamente espontánea bajo las condiciones del estado estándar? ¿Por qué sí o por qué no?

14.25. Utiliza los potenciales de reducción estándar para determinar E° y ΔG° de la semirreacción en la que $Tl^{3+}(aq)$ podría reducirse a $Tl(s)$. [El potencial de reducción estándar para la reacción



$$Tl^{3+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Tl^{+}(aq) \text{ es } 1{,}25 \text{ V.}]$$

14.26. Utiliza los potenciales de reducción estándar para determinar la ΔG° de la reacción del $Tl(s)$ y $H^{+}(aq)$ para producir (*a*) $Tl^{+}(aq)$ y $H_2(g)$ y (*b*) $Tl^{3+}(aq)$ y $H_2(g)$. ¿Qué reacción es más espontánea termodinámicamente bajo las reacciones del estado estándar? Utiliza tu respuesta para el Problema 14.25 como una parte de los datos para la parte (*b*).

14.27. CaB_6 tiene la estructura cristalina que se muestra en la Figura 14.11. ¿Cuántos iones Ca^{2+} y B_6^{2-} hay por celda unidad? Explica tu razonamiento.

14.28. ScB_{12} tiene la estructura mostrada en la Figura 14.12. ¿Cuántos átomos de escandio y grupos B_{12} hay por celda unidad? Explica tu razonamiento.

14.29. Explica detalladamente con tus propias palabras por qué los boruros metálicos son estructuras casi inertes, duras y con altos puntos de fusión.

14.30. Dibuja las estructuras para el anión cíclico de aniones en la sal $K_3B_3O_6$ y el anión en cadena en CaB_2O_4. Estima el valor de todos los ángulos de enlace e indica la hibridación de todos los átomos de boro en cada estructura.

14.31. Dibuja un diagrama bien etiquetado mostrando la geometría y los orbitales usados en el ácido metabórico cíclico, $H_3B_3O_6$.

14.32. Dibuja un diagrama bien etiquetado mostrando la geometría y orbitales utilizados en (*a*) anión perborato $[B_2O_2(OH)_4]^{2-}$ y (*b*) el anión encontrado en el bórax $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$.

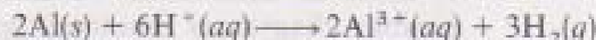
14.33. Dibuja un diagrama bien etiquetado mostrando la geometría e hibridación de todos los átomos de oxígeno y boro presentes en el ion tetrahidroxoborato, $B(OH)_4^-$.

14.34. ¿Por qué el aluminio metal puro no se emplea para construir aviones o motores de automóviles? En qué forma y composición se usa normalmente el aluminio para esas aplicaciones?

14.35. ¿Por qué el aluminio es resistente al aire y agua incluso aunque se oxida más bien fácilmente?

14.36. Analiza los potenciales de reducción estándar del aluminio y hierro para demostrar que el aluminio es más fácil de oxidar que el hierro. Supón que el hierro se oxida al estado +2.

14.37. Utilizando los potenciales de reducción estándar determina la ΔG° de la Ecuación (14.15) y que se repite a continuación.



$$2Al(s) + 6H^{+}(aq) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3H_2(g)$$

14.38. Describe lo que ocurre cuando el $AlCl_3$ anhidro se disuelve en agua y la solución se hace progresivamente más alcalina a pH 11.

14.39. Especula por qué $Al(OH)_3$ debería ser recién precipitado para mostrar el carácter anfótero descrito en la página 435.

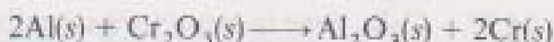
14.40. El «clorhidrato de aluminio» es realmente hidroxicloruro de aluminio $Al(OH)_2Cl$ o quizás $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2H_2O$. Especula sobre la estructura correspondiente a esta última fórmula molecular.

14.41. Realiza una investigación de los desodorantes antitranspirantes utilizados por tus amigos. Indica cuatro productos diferentes y sus ingredientes activos.

14.42. Los calores de formación estándar de $Fe_2O_3(s)$, $Cr_2O_3(s)$ y $Al_2O_3(s)$ son −822,2, −1.128,4 y −1.675,7 kJ/mol respectivamente. Calcula los calores de reacción de las dos reacciones de aluminotermia representadas en las Ecuaciones (14.16) y (14.17), que se repiten a continuación.



$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(s)$$



$$2Al(s) + Cr_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2Cr(s)$$

14.43. Sin fijarte en el texto, escribe una descripción de un párrafo, acompañada de diagramas bien etiquetados, de qué se entiende por un enlace *multicéntrico* como el encontrado en el diborano. Indica otros ejemplos distintos.

14.44. Dibuja un diagrama semitopológico para el hexaborano(10), B_6H_{10}.

14.45. Dibuja un diagrama semitopológico para el pentaborano(11), B_5H_{11}.

14.46. El catión $B_3H_6^+$ no se conoce pero se puede especular con su estructura. Dibuja un diagrama semitopológico representando una estructura «razonable» para este catión. Indica la hibridación de cada átomo de boro en su estructura.

14.47. El anión borano closo $B_{12}H_{12}^{2-}$ tiene la estructura icosaédrica que se muestra en la Tabla 14.6. Mediante la cuenta de los electrones de valencia disponibles, ¿sería razonable que el carborano $B_{10}C_2H_{12}$ pudiera existir? Especula con los posibles isómeros geométricos de esta molécula.

14.48. Describe las modificaciones estructurales que pueden darse en la secuencia $B_6H_6^{2-}$, B_5H_9, a B_4H_{10} como se encuentran en la Tabla 14.6.

14.49. Hay al menos otros dos posibles isómeros estructurales del conjuncto $B_{10}H_{16}$ que no se muestran en la Tabla 14.6. Dibuja los diagramas y describe esos dos isómeros.

14.50. ¿Cuál es el mejor modo de preparar diborano en el laboratorio? Escríbelo ecuación por ecuación. Compara ese método con el utilizado por Stock para obtener el diborano.

***14.51.** Dibuja las estructuras de $Be(BH_4)_2$ y $Al(BH_4)_3$. Cada una incluye tres enlaces multicéntricos del tipo B—H—M, donde M = berilio o aluminio.

14.52. BeB_2H_8 es un compuesto conocido, pero se ha encontrado que su estructura es difícil de determinar. Mediante la cuenta de los electrones, escribe dos posibles diagramas semitopológicos para este compuesto. Uno podría ser una especie lineal en la cual el boro y los dos átomos de berilio se encuentran en una línea recta y el segundo una especie triangular que se une por enlaces 3c-2e.

14.53. Especula con la estructura e isómeros de $(CH_3)_2B_2H_4$. Dibuja un diagrama bien etiquetado mostrando los ángulos de enlace estimados y los híbridos utilizados por todos los átomos de boro y carbono. Esta molécula contiene enlaces B—H—B tipo 3c-2e.

14.54. En el Capítulo 9 se afirmó que los primeros elementos de cada grupo no son los más representativos del grupo como unidad y que, de hecho, una afirmación más correcta es que el segundo elemento es el más representativo. ¿Estás de acuerdo que este es el caso para los elementos del Grupo 3A? Sé concreto.

CAPITULO

15

LOS ELEMENTOS DEL GRUPO 4A

Los elementos del Grupo 4A (carbono, silicio, germanio, estaño y plomo) continúan la tendencia creciente de presentar una gran variedad de propiedades dentro de un mismo grupo. Como en el Grupo 3A, estos elementos son tan diversos que el grupo no tiene un nombre característico como los halógenos o los metales alcalinos. Siguiendo nuestra práctica común, comenzamos por la discusión del descubrimiento y separación de los elementos. Siguiendo por la aplicación de nuestra red de ideas. Como sucedió para el caso de los elementos del Grupo 3A, los siete componentes contribuyen significativamente a la comprensión del grupo. En particular, la descripción de los hidruros, óxidos, hidróxidos y haluros revela un amplio abanico de propiedades. Entre las muchas y diversas aplicaciones prácticas de estos elementos destacan la capacidad del alótropo grafito como lubricante y del diamante como cortador, los métodos de fechado radioquímico y los acumuladores de plomo. La discusión sobre la estructura y propiedades de la sílice, silicatos y aluminosilicatos merece su propia sección aparte. El tema seleccionado para tratar en profundidad es el de semiconductores y vidrios.

15.1. DESCUBRIMIENTO Y SEPARACION DE LOS ELEMENTOS

La Figura 15.1 muestra la información habitual sobre el descubrimiento de estos elementos superpuesto a nuestra gráfica cronológica del número de elementos conocidos. Observa que por primera vez encontramos elementos conocidos desde la antigüedad (carbono, estaño y plomo).

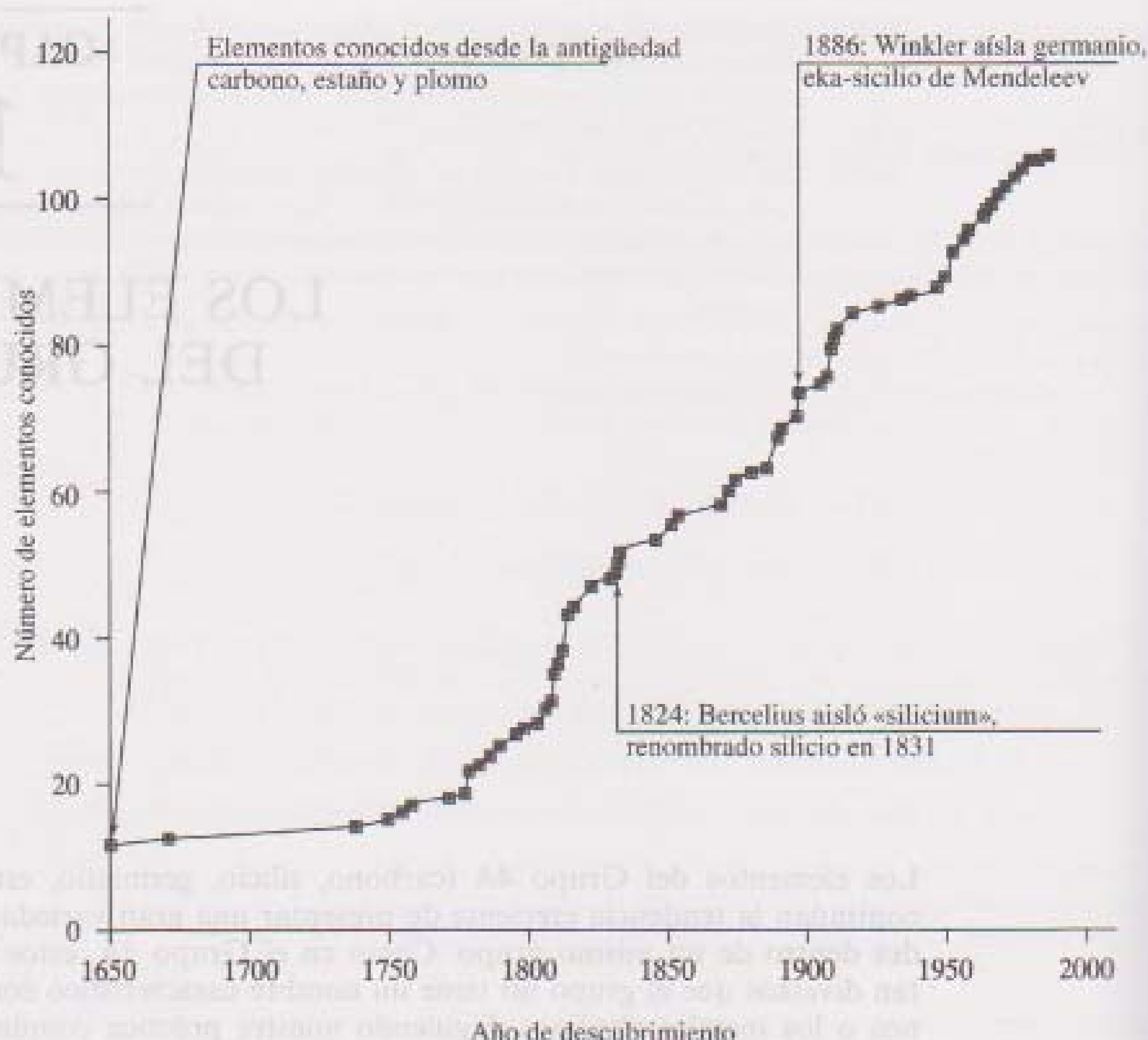


Figura 15.1. El descubrimiento de los elementos del Grupo 4A superpuesto a la gráfica del número de elementos conocidos frente al tiempo.

Carbono, estaño y plomo

El carbono se ha conocido en las formas de carbón, aceite, petróleo, gas natural y turba durante miles de años. Por ejemplo, lámpara negra (un fino hollín de carbono) se utilizó como pigmento para la tinta seis siglos antes de Cristo. Debido a que el carbono libre se conocía desde la antigüedad, no se conoce su descubridor. Su reconocimiento como un elemento en el sentido actual, sin embargo, se fecha en el siglo XVIII. El adinerado Lavoisier desarrolló muchos experimentos sobre la combustión del diamante en la década de 1770, y los libros de aquella época comienzan a referirse al «carbono» como a un elemento. A finales del siglo quedó demostrado que el diamente y el grafito no eran sino dos formas distintas del mismo elemento.

Como se mencionó en el Capítulo 1, fue en la primera parte del siglo XIX cuando Berzelius dividió todos los compuestos químicos en orgánicos (derivados de los tejidos vivos) o inorgánicos. En un principio pensó que incluso

debería haber diferentes leyes gobernando estos dos tipos de compuestos, pero cuando Wöhler probó que no en la década de 1820, el elemento diferenciador pasó a ser si los compuestos contenían carbono o no. Hoy sabemos que el límite entre lo orgánico y lo inorgánico es realmente muy confuso, pero sin embargo esa diferenciación parece ser que perdurará durante algún tiempo.

La producción de estaño se puede remontar al 3000 a.C., probablemente porque su óxido podía reducirse fácilmente a metal por los carbones incandescentes de un fuego de leña. La producción y utilización del bronce (una aleación de cobre y estaño) es todavía anterior. Los platos de estaño eran comunes a principios del siglo XVII, eran de estaño plateado. De hecho, el plateado del hierro con una fina capa de estaño fue una industria floreciente en Nueva York y en Nueva Inglaterra en tiempos coloniales. Hoy los Estados Unidos continúan siendo los mayores consumidores de estaño, pero deben importar casi todo lo que consumen. Gran parte de él se utiliza en diversas aleaciones, entre otras: soldadura (con plomo), peltre (con antimonio y cobre) y bronce (con cobre). El estaño se diferencia por tener más isótopos estables que cualquier otro elemento (diez de hecho). (Ver Tabla 15.1 para una enumeración.)

El plomo quizá es el metal más antiguo conocido. El *Libro de Job*, escrito probablemente sobre el 400 a.C., recoge los deseos de su autor de que su devoción a Dios fuera recordada para siempre «con una pluma de hierro y plomo» (Job 19:24). El plomo es fácilmente maleable como material para escritura y solado, en vasijas para cocinar y para almacenar alimentos, y en cañerías para fontanería. No sólo fueron las cañerías de plomo los primeros materiales de fontanería (la insignia de los emperadores romanos se puede encontrar en cañerías de plomo todavía en uso), las dos palabras *plomería* y *plomero* derivan de la misma palabra latina *plumbum*, que significa «plomo». Este es también el origen del símbolo Pb para este elemento.

Silicio

El vidrio, del cual el silicio en forma de sílice es un componente primario, se ha conocido desde el 1500 a.C. Tal y como se discutió en el Capítulo 12, las «tierras» que contenían sílice eran consideradas por muchos como elementos, pero Davy no estaba de acuerdo, incluso a pesar de que no podía aislar al metaloide correspondiente de la sílice utilizando su pila voltaica ni haciéndolo reacccionar con potasio. En 1811, Gay-Lussac y Thénard, que juntos aislaron boro tres años antes, intentaron hacer reaccionar el tetrafluoruro de silicio gaseoso (aislado por Scheele) con potasio, pero sólo obtuvieron una forma impura del silicio —no lo suficientemente pura como para acreditarse el descubrimiento. En 1824, Berzelius, purificando pacientemente los productos, consiguió aislar silicio amorfo cuando otros antes que él habían fracasado. Denominó su nuevo elemento «silicium» del latín *silex*, pedernal, la principal fuente de sílice. El nombre de silicio se propuso en 1831, con el sufijo *-o* sustituyendo a *-ium* para establecer un paralelismo con boro y carbono. Brillante, azul-grisáceo cristalino, el silicio no se preparó hasta casi veinticinco años después. Hoy el silicio razonablemente puro se prepara por reacción de

sílice con carbono en un horno eléctrico como se representa en la Ecuación (15.1):



$$SiO_2(s) + 2C(s) \xrightarrow[\text{eléctrico}]{\text{horno}} Si(s) + 2CO(g) \tag{15.1}$$

Germanio

El silicio pasó a tener un lugar en la relación de los elementos en la década de 1820, apareció en la tabla periódica de Mendeleev de 1870. Justo debajo del silicio, el químico ruso dejó uno de sus famosos espacios en blanco correspondiente a los elementos no descubiertos. (Ver Capítulo 9, pág. 256, para recordar este proceso y en el Capítulo 14, pág. 418, el relato del descubrimiento de Boisbaudran del eka-aluminio o galio.) El eka-silicio lo descubrió Clemens Winkler en 1886, con un razonamiento similar al seguido por el joven Arfwedson cuando aisló litio en 1817, encontró que no podía explicar el 7 por 100 de una nueva mena de plata. El porcentaje «perdido» resultó ser un nuevo elemento al que denominó germanio en honor a su tierra natal. Winkler, por casualidad, no identificó su elemento con el eka-silicio pero sí con el eka-estibio, un elemento que Mendeleev predijo que se situaría entre el antimonio y el bismuto. El mismo Mendeleev pensó que el nuevo elemento de Winkler sería eka-cadmio, que él había situado entre el cadmio y el mercurio. Fue Meyer (a quien debes recordar del Capítulo 9, por formular independientemente la ley periódica a la vez que Mendeleev) quien lo identificó correctamente como eka-silicio. El eka-estibio y el eka-cadmio son dos espacios en blanco de Mendeleev *menos famosos*, de los que sabemos poco más.

No se habían encontrado muchas aplicaciones para el germanio (excepto quizá para hacer malos juegos de palabras afines) hasta 1942, cuando se inventó el transistor en los laboratorios de Bell. Y ahora el germanio ha pasado de la relativa oscuridad a reemplazar al silicio en el mercado de los transistores. Se separa de los otros elementos por destilación fraccionada de su cloruro que se hidroliza y se reduce a un metaloide gris blanquecino como se muestra en las Ecuaciones (15.2):



$$GeCl_4(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow GeO_2(s) + 4HCl(aq) \tag{15.2a}$$



$$GeO_2(s) + 2H_2(g) \longrightarrow Ge(s) + 2H_2O(l) \tag{15.2b}$$

15.2. PROPIEDADES FUNDAMENTALES Y LA RED DE IDEAS

La Figura 15.2 muestra los elementos del Grupo 4A superpuestos a la red de ideas, y de hecho es exactamente igual a la Figura 12.6 expuesta después de que la red se hubiera completado. El Grupo 4A, entonces, como el 3A, se ajusta íntimamente a nuestro esquema de organización de ideas. Una revisión cuidadosa de la Tabla 15.1, la tabulación normal de las propiedades de grupo, revela las tramas periódicas esperadas con sólo pequeñas irregularidades.

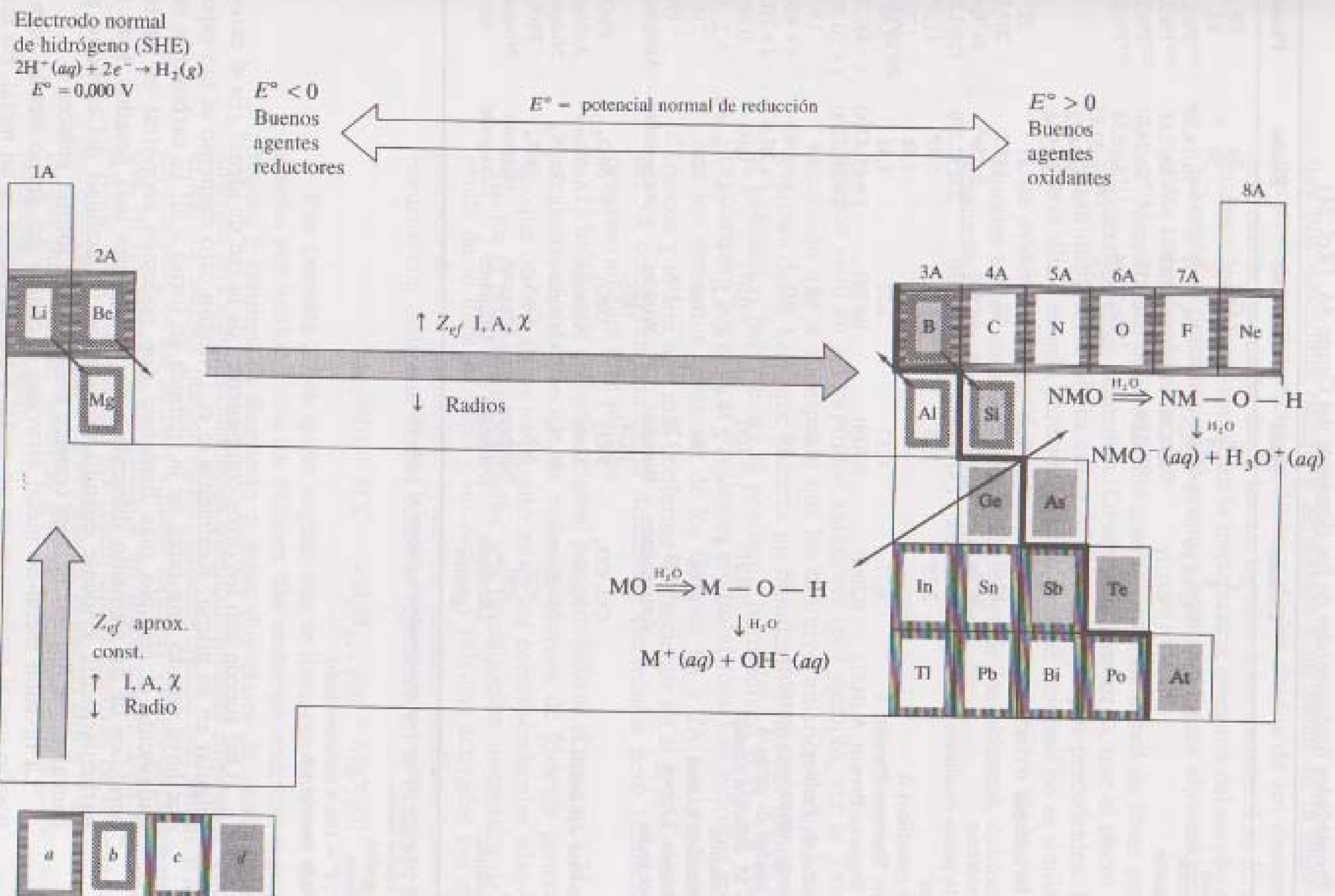


Figura 15.2. Los elementos del Grupo 4A superpuestos en la red de ideas interrelacionadas incluyendo la tendencia de las propiedades periódicas, el carácter ácido-base de los óxidos de los metales y de los no metales, la tendencia de los potenciales normales de reducción, (*a*) el principio de singularidad, (*b*) el efecto diagonal, (*c*) el efecto del par inerte y (*d*) la división metal-no metal.

Tabla 15.1. Propiedades fundamentales de los elementos del Grupo 4A. [Ref. 24]

	Carbono	Silicio	Germanio	Estaño	Plomo
Símbolo	C	Si	Ge	Sn	Pb
Número atómico	6	14	32	50	82
Isótopos naturales, A/% abundancia	^{12}C/98,89 ^{13}C/1,11	^{28}Si/92,21 ^{29}Si/4,70 ^{30}Si/3,09	^{70}Ge/20,52 ^{72}Ge/27,43 ^{73}Ge/7,76 ^{74}Ge/36,54 ^{76}Ge/7,76	^{116}Sn/14,30[a] ^{117}Sn/7,61 ^{118}Sn/24,03 ^{119}Sn/8,58 ^{120}Sn/32,85 ^{122}Sn/4,72 ^{124}Sn/5,94	^{204}Pb/1,48 ^{206}Pb/23,6 ^{207}Pb/22,6 ^{208}Pb/52,3
Número total de isótopos	7	8	14	21	21
Peso atómico	12,01	28,09	72,59	118,7	207,2
Electrones de valencia	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
Punto de fusión/punto ebullición °C	3.570/sublima	1.414/2.355	937/2.830	232[b]/2.270	328/1.750
Densidad, g/cm^3	2,25[c]	2,33	5,32	7,30[b]	11,35
Radio atómico (metálico) Å	—	—	1,39	1,58	1,75
Radio covalente Shannon-Prewitt, Å	0,77	0,17	1,22	1,41	1,47
Radio iónico, Shannon-Prewitt, Å (N.C.)	0,29(4)	0,40(4)	0,67(6)	(+4)0,83(6) (+2)1,22(8)	(+4)0,79(6) (+2)1,33(6)[d]
Electronegatividad de Pauling	2,5	1,8	1,8	1,8	1,9
Densidad de carga electrónica (carga/radio iónico), unidad de carga/Å	14	10	6,0	(+4)4,8 (+2)1,6	(+4)5,1 (+2)1,5
$E°$, V ($MO_2 \rightarrow M$, solución ácida)	+0,21	−0,91	−0,07	−0,10	0,74[e]
Estados de oxidación	−4 a +4	−4, +2, +4	−4, +2, +4	−4, +2, +4	+2, +4
Energía de ionización kJ/mol	1.086	786	760	709	716
Afinidad electrónica, kJ/mol	−123	−120	−118	−121	−101
Descubierto por/fecha	Antigüedad	Berzelius 1824	Winkler 1886	Antigüedad	Antigüedad
prc[f] O_2	CO, CO_2	SiO_2	GeO_2	SnO_2	PbO
Carácter ácido-base del óxido	Acido	Acido	Anfótero	Anfótero	Anfótero
prc N_2	Ninguno	Si_3N_4	Ninguno	Sn_3N_4	Ninguno
prc halógenos	CX_4	SiX_4	GeX_4	SnX_4	PbX_2
prc hidrógeno	CH_4	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Estructura cristalina	Diamante grafito	Diamante	Diamante	Tetragonal	fcc

[a] El estaño tiene otros tres isótopos de una abundancia inferior al 1 por 100.
[b] Valor para el estaño blanco.
[c] Valor para el grafito.
[d] Valor cuestionable.
[e] $PbO_2 \rightarrow Pb^{2+}$, $E° = 1,46$ V (solución ácida)
[f] prc = producto de reacción con

¿Qué sucede con los otros componentes de la red de ideas? ¿Es el carbono singular en su grupo? Realmente lo es. ¡Ningún otro elemento es tan especial que haya creado una rama de la química en torno a él! El carbono es razonadamente el ejemplo más llamativo que podemos encontrar en la tabla periódica de un elemento diferente a sus congéneres más pesados. Esto será particularmente evidente cuando exploremos la facilidad del carbono para concatenarse (formar enlaces consigo mismo) y de formar enlaces π.

La división metal-no metal atraviesa el centro del grupo siendo bien conocido que el carbono es un no metal y que el plomo es un metal. En medio

hay dos metaloides (silicio y germanio) y un metal en la línea (estaño). La progresión en el carácter ácido-base de los óxidos de los elementos acentúa aún más la transición desde los no metales a los metales. Las fórmulas de los óxidos y los haluros muestran la importancia creciente del estado de oxidación +2 según se desciende en el grupo, y esto se refuerza al considerar los potenciales normales de reducción.

Necesitamos casi todos los componentes de la red de ideas para mantener organizados estos elementos. Observa, sin embargo, que el efecto diagonal no es tan importante ahora como lo fue en los grupos precedentes. Hemos visto que el silicio es más parecido al boro, pero el carbono no es similar al fósforo. Una evidencia mayor del completo poder organizativo de la red de ideas se muestra en las consideraciones siguientes de los hidruros, óxidos, hidróxidos y haluros de los elementos del Grupo 4A.

Hidruros

Hemos visto en los capítulos anteriores (por ejemplo, ver la Tabla 10.4 y la discusión que le acompaña) que los hidruros binarios de litio, berilio y boro avanzan desde LiH, que muestra un significativo carácter iónico, pasando por el polimérico BeH_2 hasta el prototipo borohidruro B_2H_6, los dos últimos se caracterizan por enlaces covalentes multicéntricos. Los hidruros multicéntricos de los elementos inferiores de los Grupos 1A y 2A son predominantemente iónicos y lo son aún más conforme se desciende en el grupo, mientras que los del 3A conservan una cierta deficiencia electrónica pero también se vuelven progresivamente más iónicos.

El hidruro de carbono original por otro lado es el metano, CH_4, totalmente covalente, el más sencillo de miles de alcanos de fórmula general C_nH_{2n+2}. Aunque otros habían preparado antes los correspondientes silanos, Stock en 1916 fue el primero en desarrollar una investigación sistemática de ellos con la ayuda de su línea de vacío y sus espitas y válvulas activadas por mercurio. En ausencia de aire y agua, hizo reaccionar siliciuros metálicos (como hizo con los boruros) con diferentes ácidos como se representa en la Ecuación (15.3):


$$Mg_2Si(s) + HX \longrightarrow Si_nH_{2n+2}(g) + MgX_2(s) \qquad (15.3)$$

Fue también Stock quien sugirió que se llamaran hidruros de silicio a los silanos por analogía con los alcanos. Sin embargo, mientras seguía esta sugerencia y continuaba llamando a estas dos clases de compuestos de forma análoga, hay algunas diferencias químicas notorias entre ellos. Una diferencia es que los alcanos pueden formar cadenas mucho más largas y más estables. En concreto, en los alcanos n puede alcanzar valores de cien o más, mientras que en los silanos n se reduce a un único dígito. Una segunda diferencia notoria tiene que ver con las reactividades relativas de los silanos y de sus correspondientes alcanos. Por ejemplo, el alcano con $n = 4$ es butano, C_4H_{10}, un gas muy estable, mientras que el tetrasilano, Si_4H_{10}, es un líquido que reacciona violentamente.

La *concatenación* se define como las autouniones de un elemento para

formar cadenas y anillos. El carbono, por tanto, siguiendo la discusión anterior, es el concatenador más grande de todos los tiempos, mucho más que el silicio (o el azufre, boro, fósforo, germanio y estaño, los otros elementos que presentan esta capacidad). ¿Por qué será así? Una comparación de las energías de enlace apropiados del carbono y del silicio se muestran debajo para ayudarnos:

C—C	356 kJ/mol	Si—Si	226 kJ/mol
C—H	413 kJ/mol	Si—H	298 kJ/mol
C—O	336 kJ/mol	Si—O	368 kJ/mol

Observa primero que el enlace C—C es más fuerte (más del 50 por 100) que el enlace Si—Si. Esto se debe a que la longitud del enlace aumenta y por tanto es menos efectivo el solapamiento de los orbitales *p* (o sp^3) para formar el enlace σ en los silanos. (La distancia internuclear C—C es 1,54 Å, mientras que la distancia Si—Si es de 2,34 Å, un 50 por 100 más largo.) En segundo lugar, los enlaces C—H son más fuertes (alrededor de un 40 por 100) que los correspondientes enlaces Si—H, debido de nuevo al menor solapamiento orbital efectivo del último. Estos enlaces más cortos y por tanto más fuertes C—C y C—H son realmente los principales factores para la mayor estabilidad de las cadenas formadas en los alcanos comparadas con las de los silanos.

Consideremos ahora el caso parecido de por qué los silanos son más reactivos que los alcanos. Observa que la energía de enlace C—C es *mayor* que la de C—O, mientras que la energía de enlace del Si—Si es considerablemente *menor* que la del Si—O. Esto significa que los enlaces C—C tienden a ser estables en relación con los enlaces (simples) C—O, mientras que los enlaces Si—Si son menos estables y tienden a pasar a enlaces más fuertes Si—O. Ya que el oxígeno está siempre presente, excepto bajo condiciones controladas estrictamente, los silanos reaccionarán espontáneamente (en el sentido termodinámico) para formar compuestos silicio-oxígeno.

Pero, podrías muy bien preguntarte, ¿Por qué los enlaces Si—O son más fuertes comparados con los enlaces Si—Si? La respuesta a esta pregunta forma parte de una trama que se volverá cada vez más importante ahora que nuestro viaje por los elementos representativos ha cruzado casi la mitad de la tabla periódica. De nuestras consideraciones sobre el principio de singularidad, sabemos que los pequeños elementos del segundo período (en particular de C a O) forman fácilmente enlaces π entre sí. (Este tipo de enlace pi entre los orbitales *p* es a menudo denominado enlace $p\pi$-$p\pi$.) También sabemos que los elementos más pesados de cada grupo rara vez forman enlaces π entre ellos debido al solapamiento relativamente ineficaz entre los mayores orbitales *p* de estos átomos. Pero ahora, según nos movemos hacia la derecha en la tabla, llegamos al punto donde debemos considerar la posibilidad de formar enlaces π entre un elemento del segundo período (utilizando sus orbitales *p* a menudo *llenos*) y un elemento más pesado (utilizando sus orbitales *d vacíos*). Un enlace pi de este tipo se designa a menudo por enlace $p\pi$-$d\pi$ donde ambos electrones provienen del elemento más pequeño. La contribución de esta interacción π en el enlace Si—O (además del enlace sigma normal Si—O de mayor impor-

tancia) es la razón de que este enlace sea más fuerte que el de dos átomos de silicio. El solapamiento $p\pi$-$d\pi$ posible solamente en el enlace Si—O (y no en el Si—Si) aumenta su fuerza y lo hace más estable.

Debemos considerar otro punto más que, aunque de una forma incidental a este argumento, es realmente importante a la larga. Démonos cuenta de que a la vez que los elementos más voluminosos se vuelven más pequeños en un período dado (por ejemplo, de Si a P y a S en el tercer período), el solapamiento $p\pi$-$d\pi$ sufre un progresivo acortamiento y disminuye la distancia de enlace, por lo que se volverá cada vez más efectivo. En los párrafos siguientes veremos el efecto del solapamiento $p\pi$-$d\pi$ en los enlaces Si—N que es bastante similar a lo ya discutido para los enlaces Si—O. Sin embargo, en capítulos posteriores, veremos cómo las interacciones $p\pi$-$p\pi$ juegan incluso un papel más importante en el incremento de la fuerza de los enlaces P—O, P—N, S—O, S—N y otros enlaces. Analizando el incremento de la fuerza y la importancia del enlace $p\pi$-$d\pi$ continuaremos nuestro viaje por los elementos representativos.

La mayor reactividad de los silanos se debe ciertamente, en una gran medida, a razones termoquímicas. Sin embargo, hay factores cinéticos relacionados que se deben tener en cuenta también. Tomemos, por ejemplo, el metano y el silano (o monosilano, como se le denomina a veces). El etano (principal componente del gas natural) no reacciona fácilmente con agua, y necesita una llama o un catalizador para reaccionar con el oxígeno. El silano, por otro lado, prende rápidamente con aire sin ningún catalizador y reacciona violentamente con agua incluso si sólo hay pequeñas cantidades traza de base. Estas reacciones se representan en las Ecuaciones (15.4) y (15.5):



$$SiH_4(g) + O_2(g) \xrightarrow[\text{catalizador}]{\text{sin}} SiO_2(s) + H_2O(g) \qquad (15.4)$$



$$SiH_4(g) + nH_2O(l) \xrightarrow{OH^-} SiO_2 \cdot nH_2O + 2H_2(g) \qquad (15.5)$$

Pasemos a considerar por qué el silano reacciona mucho más rápidamente que su pariente lejano el metano. De nuevo, la respuesta tiene que ver con la participación de los orbitales $3d$ del silicio. Estos orbitales son lo suficientemente bajos en energía como para que se puedan utilizar para unirse a una molécula o ion entrante. Por ejemplo, el ion hidróxido (que cataliza la hidrólisis del silano) o incluso una molécula de agua puede formar un quinto enlace con el silicio y así facilitar la reacción a través de los intermedios pentacoordinados resultantes. En la oxidación del silano con oxígeno molecular, el O_2 puede formar un enlace con un orbital $3d$ del silicio de la misma forma. En cada caso estas interacciones producirían estados de transición de menor energía, menores energías de activación, y en consecuencia reacciones cinéticamente más favorables (más rápidas). Por otro lado, estos intermedios pentacoordinados no se producen en el carbono debido a que no tiene orbitales d de baja energía.

Sigamos ahora considerando las diferencias entre otros hidruros de carbono y de silicio. Por ejemplo, el carbono forma compuestos como el etileno, $H_2C{=}CH_2$, y acetileno, $HC{\equiv}CH$. Esto implica enlaces entre los orbitales p de los átomos de carbono. Como sabemos por la discusión del Capítulo 9 y

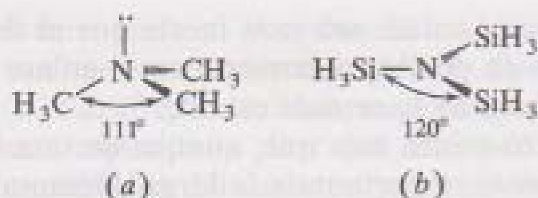


Figura 15.3. Estructuras de (*a*) trimetilamina piramidal, $N(CH_3)_3$, y (*b*) trisililamina plana, $N(SiH_3)_3$.

por los párrafos precedentes, este solapamiento $p\pi$-$p\pi$ es extraordinariamente difícil de obtener en el silicio y en sus congéneres más pesados debido a que las distancias internucleares son demasiado largas para que el solapamiento lateral de los orbitales 3*p* sea efectivo (ver Figura 9.11). De acuerdo con esto, aunque se han sintetizado muy pocos ejemplos de compuestos que contienen dobles enlaces Si=Si, no se han encontrado análogos simples del etileno ni del acetileno.

Otro ejemplo de las notorias diferencias entre la química del carbono y la del silicio se produce en los compuestos que contienen nitrógeno. Como acabamos de discutir, el silicio no utiliza sus orbitales *p* para formar enlaces π, pero puede utilizar su orbital *d* vacío participando en un enlace $p\pi$-$d\pi$. Una de las mejores pruebas de esta evidencia es la escructura y la reactividad de la trimetilamina, $N(CH_3)_3$, y del compuesto análogo del silicio, la trisililamina, $N(SiH_3)_3$. Basándonos en su similitud con el amoníaco, suponemos que estos compuestos son piramidales (alrededor del nitrógeno) como se muestra en la Figura 15.3*a*. En el compuesto trimetil el nitrógeno tiene, evidentemente, una hibridación sp^3 con un par de electrones no enlazantes en un orbital híbrido. El compuesto silil correspondiente, sin embargo, sorprendentemente no es piramidal sino plano como se muestra en la Figura 15.3*b*. Parece que en el compuesto silil, el nitrógeno presenta una hibridación sp^2 (que lleva a una configuración plana) y el par de electrones del orbital 2*p* del nitrógeno sin hibridar se cede al orbital *d* vacío de los tres átomos de silicio para formar una interacción deslocalizada $p\pi$-$d\pi$ como se muestra en la Figura 15.4. El carácter ácido-base de estos dos compuestos ayuda a confirmar la interpretación anterior. Encontramos que la trimetil amina es una base de Lewis como se esperaba (el par de electrones sin compartir se puede ceder a un aceptor de pares de electrones), mientra que la trisilil no es básica, seguramente por la deslocalización del par de electrones en los átomos de silicio.

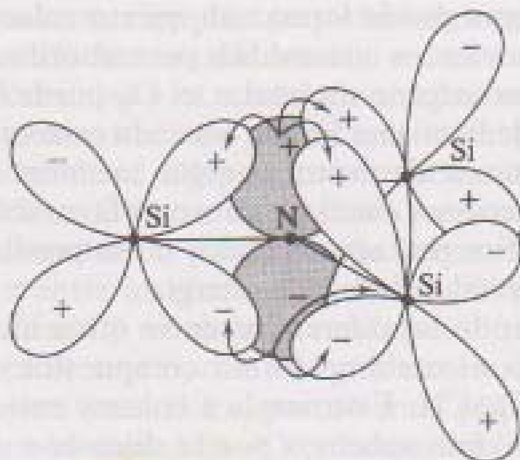


Figura 15.4. El enlace $p\pi$-$d\pi$ en la trisililamina, $N(SiH_3)_3$. El nitrógeno presenta hibridación sp^2 y forma enlaces sigma (no se muestran) con cada uno de los tres átomos de silicio. El orbital lleno no híbrido 2*p* (sombreado) del nitrógeno solapa con los orbitales 3*d* vacíos del silicio (no sombreados), dispersando o deslocalizando la densidad electrónica entre los tres átomos de silicio. [Adaptado de la Referencia 20, pág. 164.]

Los germanos, Ge_nH_{2n+2} (n = un dígito), se forman de una forma similar a los silanos y son un poco menos reactivos. El diestanano, Sn_2H_6, se ha preparado, pero los análogos más pesados no. El plumbano, PbH_4, es extremadamente inestable.

Oxidos e hidróxidos

En el Capítulo 11 (págs. 331 y siguientes) se discutieron las tendencias generales de los óxidos, incluyendo el componente de la red de ideas que se refiere a sus propiedades ácido-base. Todos los óxidos de los elementos de los Grupos 1A y 2A son iónicos y básicos, excepto el óxido de berilio que es parcialmente covalente y anfótero. En el Grupo 3A, enumeramos nuestro primer óxido ácido el B_2O_3 y observamos que sus congéneres más pesados oscilan desde anfóteros (Al_2O_3, Ga_2O_3, e In_2O_3) hasta básicos Tl_2O. Ahora en el Grupo 4A encontramos nuestro primer óxido ácido gaseoso, el dióxido de carbono, el anhídrido del ácido carbónico. Por eso vamos a recordar de nuevo que, según nos movemos horizontalmente de izquierda a derecha en el período, los óxidos varían desde básicos iónicos a anfóteros parcialmente covalentes y finalmente ácidos covalentes.

Mientras que las fórmulas empíricas de los dióxidos de carbono y de silicio son parecidas, los enlaces y las estructuras de estos compuestos tienen poco en común. El dióxido de carbono lineal, O=C=O, con su pequeño átomo central capaz de formar fuertes enlaces $p\pi$, es una molécula discreta gaseosa. El dióxido de silicio, con su átomo central mayor es incapaz de formar enlaces $p\pi$-$p\pi$, es un sólido polimérico tridimensional (ver la estructura de cuarzo α que se muestra en la Figura 15.9) que se describe más ampliamente en la sección de los silicatos y la sílice. No hay análogos estables para el monóxido de carbono gaseoso (C≡O) en la química del silicio.

Una propiedad que tienen en común los dióxidos de carbono y silicio es que ambos son ácidos. El dióxido de silicio, el componente mayoritario del vidrio, es lo suficientemente ácido como para que bases fuertes reaccionen con las botellas de vidrio. Estas bases se deben almacenar en envases de polietileno y no de vidrio. Bajando en el grupo, el átomo central es menos electronegativo, dando a los óxidos mayor carácter iónico y por tanto mayor carácter básico.

Debes haber observado en la Tabla 15.1 que los óxidos de los elementos más pesados del Grupo 4A se caracterizan por una estabilidad creciente del estado de oxidación +2. El óxido más estable del estaño es $Sn^{IV}O_2$, pero el de plomo es $Pb^{II}O$. Según nuestra anterior discusión sobre el efecto del par inerte, esto es lo que se esperaba. Por otro lado, te debe sorprender encontrar que no existe ningún tetrahidróxido realmente neutro para estos elementos. La interacción entre un elemento del Grupo 4A con estado de oxidación +4 y el oxígeno de un ion hidróxido es lo suficientemente fuerte como para que los óxidos hidratados, $MO_2 \cdot nH_2O$, sean más estables en cada caso.

Haluros

Los haluros iónicos siguen las normas en el caso de los elementos de los Grupos 1A y 2A, siendo la única excepción el $BeCl_2$, covalente, polimérico y deficiente en electrones. En el Grupo 3A, sin embargo, la química de los haluros se vuelve más complicada. Los haluros de boro eran compuestos covalentes, deficientes en electrones que se comportaban como ácidos de Lewis fuertes. Los haluros de aluminio, galio e indio, M_2X_6, se caracterizaban por los átomos de halógenos puente. Al final del grupo, el estado de oxidación +1 predomina, debido al efecto del par inerte.

Los diversos haluros de carbono, de mayor incumbencia para la química orgánica que para la inorgánica, siguen la continuación lógica de la trama horizontal, de izquierda a derecha aumenta el carácter covalente. No sólo se conocen los compuestos CX_4 discretos de todos los haluros, sino que también la concatenación es común, uno de los mejores ejemplos es el polímero Teflón, que se caracteriza por cadenas largas —(CF_2)—. Los clorofluorocarbonos CF_mCl_n, o sólo CFCs, se discutirán en el Capítulo 18 (págs. 596 y ss.)

Los haluros de silicio se preparan haciendo reaccionar silicio elemental o carburo de silicio, SiC, con los halógenos. Los haluros muestran mayores cadenas Si—Si que los hidruros. Se conocen compuestos como $Si_{16}F_{34}$, Si_6Cl_{14} y Si_4Br_{10}. Como se supone de la discusión sobre los hidruros, el CF_4 sin orbitales *d* libres del carbono, es relativamente inerte, mientras que el SiF_4 es extremadamente reactivo. Por ejemplo, el tetrafluoruro de silicio reacciona con el fluoruro de hidrógeno para producir H_2SiF_6, que se caracteriza por un octete expandido alrededor del átomo de silicio. Esto sólo puede ser posible con la participación de los orbitales *d* del átomo de silicio.

Los haluros también proporcionan más ejemplos de la creciente estabilidad del estado de oxidación +2 conforme se desciende en el grupo. Los tetrahaluros de germanio son más estables que los dihaluros, pero en el plomo los dihaluros predominan. Los tetrahaluros de germanio y estaño se preparan por reacción directa de los elementos. El óxido de germanio(IV), GeO_2, tratado con un haluro de hidrógeno, HX, también produce tetrahaluros. Sin embargo, cuando el GeF_4 o el $GeCl_4$ se combinan con germanio elemental se producen dihaluros. El fluoruro de estaño(II), que hasta hace poco tiempo se utilizaba como un aditivo de la pasta de dientes (ver Capítulo 18, pág. 593), se preparaba por reacción de SnO con 40 por 100 de HF acuoso. Estaño elemental añadido a cloruro de hidrógeno seco produce $SnCl_2$, no $SnCl_4$. Este elemento más yodo en HCl 2 *M* produce SnI_2. El tetrahaluro de plomo es muy difícil de preparar y el tetrafluoruro es el único estable de los cuatro. Los haluros de plomo(II) se pueden aislar fácilmente añadiendo disoluciones acuosas de haluro de hidrógeno a varias sales de plomo(II) solubles en agua.

La existencia de los dos estados de oxidación +2 y +4 en la química del germanio, estaño y plomo nos lleva a preguntarnos cómo varían estos compuestos, en particular en lo que respecta al carácter iónico o covalente. Basándote en tus conocimientos ¿qué supones? ¿Los compuestos con estados de oxidación más altos tenderán a ser más o menos covalentes que los que tienen estados de oxidación más bajos? ¿Te ayudaría saber que los estados de oxi-

dación más altos tienen mayores valores de la relación carga/radio (Z/r) o densidad de carga? ¿Es correcto que a mayor densidad de carga el compuesto sea más covalente? Resulta que los compuestos con estados de oxidación más altos son los más covalentes. Por ejemplo, el fluoruro de estaño(II) es un compuesto iónico parecido a la sal, mientras que el fluoruro de estaño(IV) es covalente. La gran solubilidad de la sal iónica de estaño(II) la hace ser un buen aditivo de fluoruro en las pastas de dientes, en las que la de estaño(IV) no es lo suficientemente soluble para ser efectivo.

Antes de dejar este tema de la estabilidad relativa y del carácter de los estados de oxidación +2 frente a +4, veremos qué se puede deducir observando los potenciales normales de reducción de estos compuestos. El potencial normal de reducción del $Sn^{4+}(aq)$ cuando se reduce a $Sn^{2+}(aq)$ es +0,13 V como se muestra en la Ecuación (15.6):



$$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq) \qquad E^\circ = +0{,}13\ V \qquad (15.6)$$

Esto significa que Sn^{4+} es un agente oxidante muy débil, o dicho de otra forma, Sn^{2+} es un agente reductor débil. En cualquier caso, el ion Sn^{2+} no es muy estable en solución acuosa, pudiéndose oxidar fácilmente a $Sn^{4+}(aq)$. Esta propiedad se utiliza tradicionalmente para reducir Fe^{3+} a Fe^{2+} en análisis cuantitativos de hierro. Por otro lado, el potencial normal de reducción del PbO_2 a $Pb^{2+}(aq)$ es +1,46 V como se muestra en la Ecuación (15.7):



$$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O \qquad E^\circ = +1{,}46\ V \qquad (15.7)$$

Esto indica que el óxido de plomo(IV) es un agente oxidante fuerte y que el $Pb^{2+}(aq)$ es una especie relativamente estable en solución acuosa.

15.3. REACCIONES Y COMPUESTOS DE INTERES POR SUS APLICACIONES

Grafito, fullerenos y diamante

En un principio era difícil para los primeros químicos imaginar que el grafito y el diamante, alótropos del carbono, eran realmente formas diferentes del mismo elemento. El grafito es de apariencia metálica y muy blando, mientras que el diamante es transparente y una de las sustancias más duras conocidas. La estructura del diamante, dibujada en la Figura 7.3, es un cristal covalente tridimensional formado por enlaces simples C—C interconectados. (Si ya has estudiado las estructuras del estado sólido, te será posible ver que la celda unidad del diamante es la misma que la de la blenda de zinc, excepto en que todas las esferas representan carbonos en lugar de la alternancia entre zinc y azufre. La celda unidad de la blenda del zinc se muestra en la Figura 7.22*c*.) Ya que estos enlaces C—C interconectados se extienden a través del cristal, podemos decir que el diamante es *una* molécula gigante. Esta disposición de los enlaces es la que hace del diamante, duro y de alto punto de fusión, tan útil en herramientas cortantes y abrasivos.

La estructura del grafito se muestra en la Figura 15.5. Es una estructura laminar que se caracteriza por un enlace π deslocalizado dentro de cada lámina y unidas sólo por fuerzas de van der Waals. La naturaleza de estas fuerzas se refleja en las distancias C—C que se muestran en la figura. Las propiedades dúctiles y lubricantes del grafito son debidas a estas láminas, siendo fácil separar unas de otras. El lápiz «plomo» es también grafito (mezclado con arcilla) que se confunde fácilmente con el sulfuro de plomo gris oscuro. Al presionar la punta del lápiz se desprenden láminas de grafito que quedan en el papel. El carbón, el hollín y el hollín de resina son partículas muy pequeñas de grafito. Las grandes superficies de estos materiales les hacen útiles para absorber diversos gases y solutos.

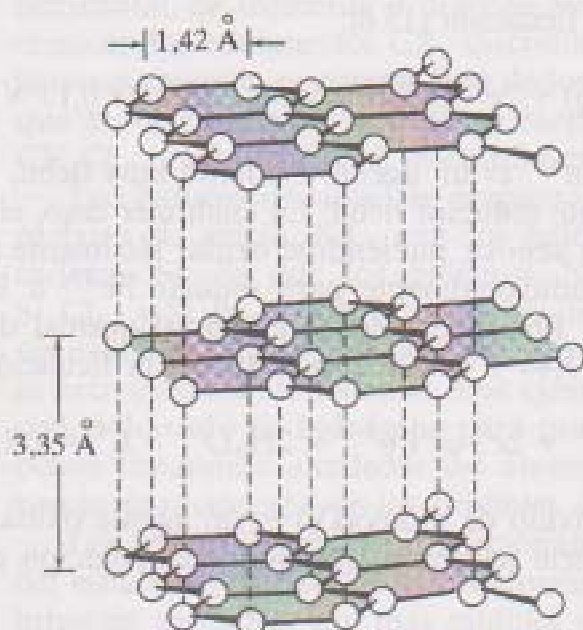


Figura 15.5. La estructura del grafito. Los átomos del carbono dentro de cada lámina están enlazados por electrones deslocalizados pπ. Las láminas se mantienen unidas sólo por fuerzas de van der Waals. [Ref. 27.]

Muchos objetos muy anunciados para equipamiento deportivo como palos de golf, raquetas de tenis y squash, así como cañas de pesca se anuncian como fabricadas con ligeras fibras de grafito. ¿Puede ser este el mismo grafito que el descrito anteriormente? No, de hecho no lo es. Más bien, este material ligero, fibroso y muy resistente se produce pirolizando (calentando) fibras de polímeros orgánicos.

Cuando el grafito se vaporiza en un láser, se forma una variedad de «grupos» grandes con un número constante de átomos de carbono. Uno de los más comunes de estos, C_{60}, es un icosaedro truncado, que se caracteriza por tener sesenta vértices, treinta y dos caras, doce de las cuales son pentágonos. Se parece muchísimo a una pelota de fútbol o a uno de los icosaedros que Buchminster Fuller hizo tan famosos en la construcción de su domo geodésico. De hecho, C_{60} se denomina ahora *fullereno de buckminster*, o a veces *esfera de buck* para abreviar. C_{60} es esencialmente una porción de grafito enroscado formando una esfera. Conserva la naturaleza deslocalizada del grafito, y tanto su interior como su exterior son un mar de electrones π. Desde el descubrimiento del primero de estos *fullerenos* a mediados de la década de los achos ochenta, se han preparado una increíble variedad de ellos. Su tamaño

oscila desde C_{32} a algunos *fullerenos gigantes* que contienen cerca de un millar de átomos de carbono. Algunos de estos se muestran en la Figura 15.6.

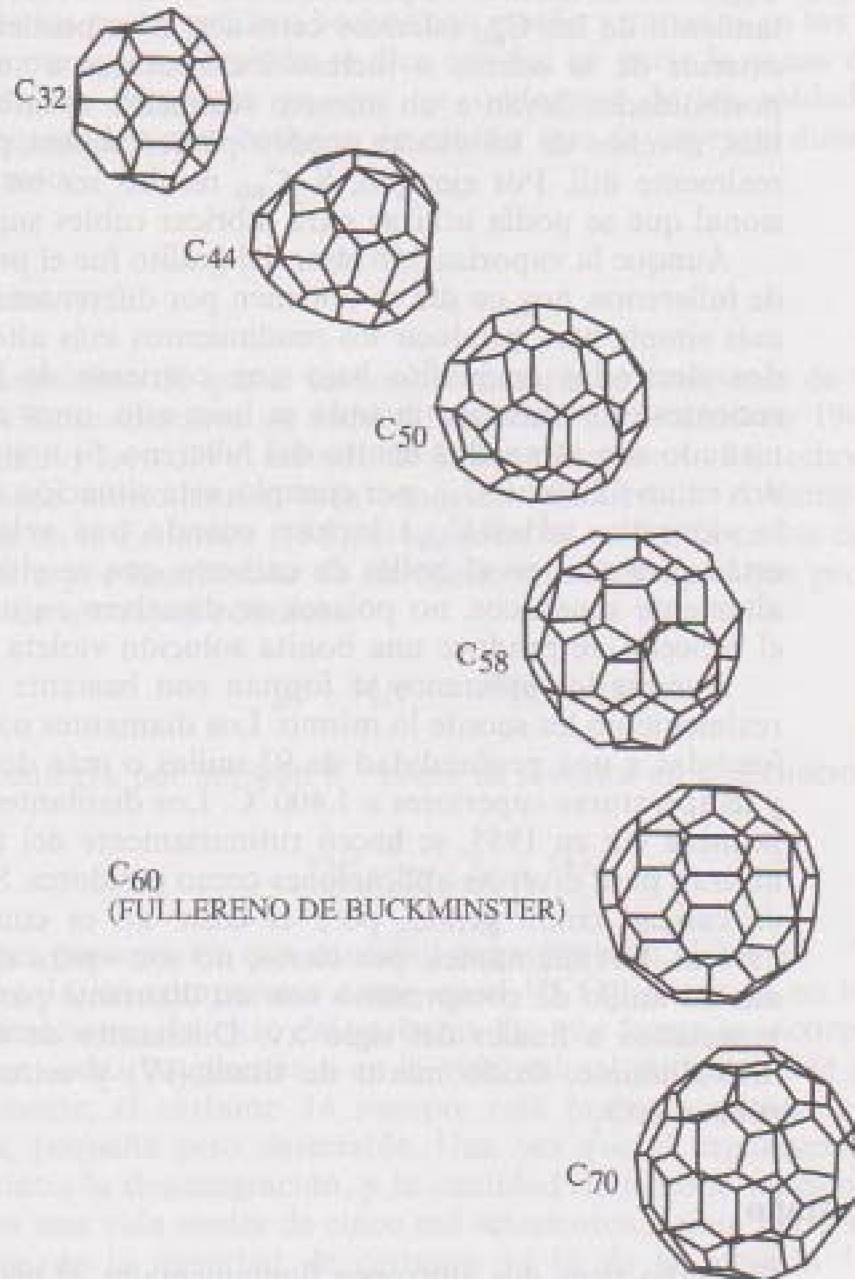


Figura 15.6. Algunos fullerenos representativos: C_{32}, C_{44}, C_{50}, C_{58}, C_{60}, (fullereno de buckminster o esfera de buck) y C_{70}. [Ref. 30.]

Desde su descubrimiento, los fullerenos se han investigado a pasos acelerados. Cada uno se caracteriza por doce pentágonos y un número variable de hexágonos. Sus estructuras altamente simétricas les hacen extremadamente estables y elásticos. Por ejemplo, C_{60} se puede lanzar contra superficies de acero a velocidades cercanas a las de las lanzaderas espaciales (17.000 mi[1]/h) y regresar a su posición normal sin haber sufrido daño alguno.

[1] 1 milla = 1.609 m.

El diámetro interior del «grupo» C_{60} es aproximadamente 7 Å y puede alojar diversos tipos de iones pequeños, por ejemplo, helio y potasio, como en $C_{60}K$. Otros átomos se pueden situar en los huecos creados por el empaquetamiento de los C_{60} esféricos cercanos, o se pueden fijar químicamente en el exterior de la esferas o incluso incorporarse a su propia estructura. Estas posibilidades llevan a un número realmente asombroso de compuestos posibles, muchos de los cuales pueden poseer alguna propiedad física o química realmente útil. Por ejemplo, K_3C_{60} resultó ser un superconductor tridimensional que se podía utilizar para fabricar cables superconductores.

Aunque la vaporización láser del grafito fue el primer método de obtención de fullerenos, hoy en día se obtienen por diferentes métodos. Quizá el método más simple para producir los rendimientos más altos es aplicar un arco entre dos electrodos de grafito bajo una corriente de helio gaseoso. (Evidencias recientes muestran que cuando se hace esto, unos cuantos átomos de helio a menudo son atrapados dentro del fullereno. Si *n* átomos de helio son atrapados en un fullereno C_{60}, por ejemplo, esta situación se representará escribiendo la «fórmula» nHe@C_{60}.) Incluso cuando una vela se quema, los fullerenos están presentes en el hollín de carbono que resulta. Cuando estos fullerenos altamente simétricos, no polares, se disuelven en un solvente no polar como el benceno, se produce una bonita solución violeta claro.

Aunque los fullerenos se forman con bastante facilidad, a los diamantes realmente no les sucede lo mismo. Los diamantes naturales se forman en rocas fundidas a una profundidad de 93 millas o más donde hay una gran presión y temperaturas superiores a 1.400 °C. Los diamantes sintéticos, fabricados por primera vez en 1955, se hacen rutinariamente del tamaño de arena fina y se utilizan para diversas aplicaciones como pulidores. Se pueden hacer diamantes de calidad como gemas, pero el coste no es competitivo con la variedad natural. Los diamantes, por cierto, no son «para siempre». La costumbre de dar un anillo de compromiso con un diamante parece ser la comenzaron los venecianos a finales del siglo XV. Diamantes de imitación son granates de itrio-aluminio, óxido mixto de titanio(IV) y estroncio u óxido de circonio cúbico ZrO_2.

El mal del estaño

El estaño tiene dos alótropos fundamentales, el blanco o metálico estaño-β y el gris estaño-α. La temperatura de transición entre estas formas es de 13,2 °C o 55,8 °F, como se muestra en la Ecuación (15.8):



$$\underset{\text{gris}}{\alpha\text{-Sn}} \underset{13{,}2\,^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons} \underset{\text{blanco}}{\beta\text{-Sn}} \qquad (15.8)$$

El estaño blanco, curiosamente, presenta un peculiar «lamento de estaño» debido, según se dice, a la rotura de los cristales cuando se dobla o deforma. El estaño blanco, con el que se forman numerosos objetos, es el más estable a altas temperaturas. Sin embargo, si la forma metálica se expone a temperaturas inferiores a 55,8 °F durante largos períodos de tiempo, se puede convertir

en la del estaño gris. Esta transformación se conoce como la *peste del estaño* o *enfermedad del estaño*, y su conocimiento es ciertamente de importancia práctica. Ha hecho verdaderos estragos con los tubos de los órganos europeos, muchos de los cuales estaban hechos con estaño y situados en las siempre frías catedrales europeas. También se dice que fue en parte la causa de la derrota del ejército de Napoleón ya que los uniformes de los soldados franceses estaban equipados con botones de estaño que se cayeron durante el largo invierno ruso.

Aplicaciones radioquímicas

El descubrimiento de que el carbono ordinario se componía de tres isótopos lo hizo William Giauque en 1929. El carbono 14 se aisló en 1940 y en 1945 Willard Lubby formuló el método de fechar del carbono 14, todavía el método radioquímico cronométrico más conocido (para medir el tiempo). Como se representa en la Ecuación (15.9), el carbono 14 se forma en las capas altas de la atmósfera por bombardeo de nitrógeno con neutrones que provienen de la actividad de los rayos cósmicos:



$$ {}^{1}_{0}n + {}^{14}_{7}N \longrightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H \qquad (15.9)$$

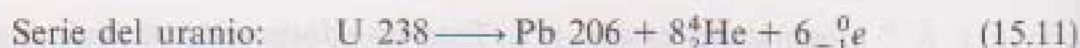
Se desintegra por emision β^- como se muestra en la Ecuación (15.10):

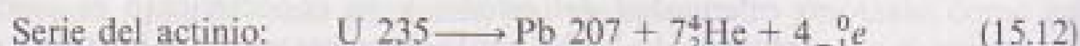


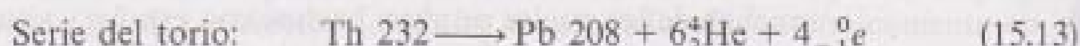
$$ {}^{14}_{6}C \xrightarrow{\beta^-} {}^{0}_{-1}e + {}^{14}_{7}N \qquad (15.10)$$

Aunque presente en una cantidad muy pequeña, $1{,}2 \times 10^{-10}$ % en peso, el carbono 14, en compuestos como en el $^{14}CO_2$, participa en la fotosíntesis y en las reacciones del ciclo del carbono. De esta forma se incorpora constantemente en todas las plantas y en la vida animal pero también se desintegra continuamente, el carbono 14 siempre está presente en una concentración constante, pequeña pero detectable. Una vez que el organismo vivo muere, sólo continua la desintegración, y la cantidad de isótopo desciende continuamente con una vida media de cinco mil setecientos treinta años. Libby realizó un análisis de la cantidad de carbono 14 (o de la relación $^{14}C/^{12}C$) que quedaba en cualquier material que alguna vez estuvo vivo (pergamino, tela, madera, algunas pinturas y cosas así) que se podía relacionar con su edad. Numerosos objetos, tales como pergaminos de varios manuscritos y maderas de las tumbas y barcos, se han fechado de esta forma. La utilidad del método se limita a ocho o nueve veces la vida media, aproximadamente cincuenta mil años.

El plomo es el más abundante de los metales pesados porque es el producto final de tres series radiactivas diferentes. Comenzando por uranio 238, uranio 235 y torio 232, tres isótopos de plomo diferentes se producen finalmente por una serie de desintegraciones alfa y beta negativa. Las reacciones globales para estas series se muestran en las Ecuaciones (15.11) a (15.13):


Serie del uranio: $U\ 238 \longrightarrow Pb\ 206 + 8\,^{4}_{2}He + 6\,_{-1}^{0}e$ (15.11)


Serie del actinio: $U\ 235 \longrightarrow Pb\ 207 + 7\,^{4}_{2}He + 4\,_{-1}^{0}e$ (15.12)


Serie del torio: $Th\ 232 \longrightarrow Pb\ 208 + 6\,^{4}_{2}He + 4\,_{-1}^{0}e$ (15.13)

Las tres series tienen una vida media de 4,5, 0,71 y 13,9 miles de millones de años, respectivamente, y sirven como base para el *método del plomo isocrono* que se utilizó para determinar la edad de los meteoritos, la Luna, la Tierra y por extensión de todo el Sistema Solar. Las cantidades de plomo 206, 207 y 208 en una muestra dada dependen de la cantidad de plomo presente más el generado por una o más de las series anteriores. La existencia de un cuarto isótopo de plomo natural, Pb 204, que no es producto de un esquema de desintegración, permite medir la cantidad inicial de plomo en una muestra. En las muestras que contienen uranio, las relaciones de $^{206}Pb/^{238}U$ y $^{207}Pb/^{235}U$ permiten estimar la edad de las mismas. Cuando estas relaciones concuerdan, los resultados se dice que son concordantes y conducen al mismo período de tiempo (de aquí el nombre de isocrono) para el origen de la muestra. Utilizando estos métodos, se estimó la edad de la Tierra y de la Luna en 4,6 miles de millones de años.

Composiciones isotópicas se pueden utilizar también como marcadores para determinar las fuentes de contaminación por plomo. Por ejemplo, compuestos de plomo (mayoritariamente bromuros y algunos cloruros) del tetraetil plomo utilizado como aditivo antidetonante para las gasolinas han sido la fuente primaria de la contaminación por plomo. Esta fuente de plomo se puede diferenciar de la que deriva de la combustión del carbón (que contiene impurezas de plomo y constituye la segunda fuente de contaminación por plomo) o de los diferentes procesos de fundición del plomo.

Compuestos del carbono

Los óxidos del carbono, en particular el dióxido, se han discutido en capítulos anteriores, principalmente en el Capítulo 11. Recuerda (pág. 319) que Joseph Priestley trabajó con «aire fijo» para producir agua con soda. La carbonatación de las bebidas refrescantes es todavía la segunda aplicación principal del CO_2. (La principal aplicación es en forma sólida como hielo seco refrigerante.) CO_2 es el producto de la combustión total de los hidrocarburos (Capítulo 11, página 321) y juega el papel más importante en el efecto invernadero (Capítulo 11, páginas 346-348). Anteriormente discutimos el papel del CO y del CO_2 en la producción del syngas (Capítulo 10, pág. 292) y la gasificación del carbón. En el Capítulo 6 observamos la utilidad del monóxido de carbono (carbonilo) como un ligando en el proceso de Mond para la purificación del níquel.

Los carburos iónicos, que contienen los aniones C_2^{2-} o C^{4-}, a menudo se preparan haciendo reaccionar o los propios elementos o los óxidos metálicos, con carbono en un horno eléctrico a elevadas temperaturas. En procesos industriales se pueden hidrolizar para producir diferentes hidrocarburos. Por

ejemplo, el carburo de calcio, CaC_2, es la mayor fuente de acetileno, como se muestra en la Ecuación (15.14) (y discutida brevemente en el Capítulo 13, página 408), y el carburo de aluminio, como se muestra en la Ecuación (15.15), genera metano:



$$CaC_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow C_2H_2(g) + CaO(g) \qquad (15.14)$$



$$Al_4C_3(s) + 12H_2O(l) \longrightarrow 3CH_4(g) + 4Al(OH)_3(s) \qquad (15.15)$$

El carburo de silicio covalente, SiC, se conoce como carborindón, nombre derivado de *carbono* + *corindón.* (El corindón, como se discutió en el Capítulo 14, página 436, es un mineral extremadamente duro, formado por óxido de aluminio, Al_2O_3.) SiC es una molécula gigante como el diamante, es extremadamente duro y se utiliza como abrasivo en herramientas cortantes y como refractario.

Cuando las estructuras de varios metales se expanden por la presencia de átomos de carbono, resultan carburos intersticiales. Estos materiales conservan muchas propiedades metálicas, como elevada conductividad y brillo metálico y a menudo son más duros y poseen un mayor punto de fusión que los propios metales puros. Si añadimos carbono al hierro obtenemos acero, pero demasiado carbono lo hace frágil. El carburo de wolframio, WC, se utiliza en herramientas para cortar y taladrar.

Entre otros compuestos de carbono útiles se incluyen el disulfuro, CS_2 (un líquido venenoso, inflamable que se utiliza como solvente en la limpieza en seco y en otras aplicaciones); cianuro de hidrógeno, HCN, y los cianuros, CN^- (el primero es un gas venenoso, que huele como almendras amargas y que puede ser de gran importancia en la evolución química de la vida, el segundo es un ligando importante mencionado en el Capítulo 6); las cianoamidas, CN_2^- (mencionadas brevemente en el Capítulo 12 y utilizadas como fertilizantes, para matar orugas, como pesticidas y en la producción de fibras acrílicas y plásticas); los clorofluorocarbonos, CFCs (como aerosoles y refrigerantes, pero implicados en la destrucción de la capa de ozono, ver Capítulo 18); y los oxohaluros como el fosgeno $COCl_2$ (el primer agente de la guerra química hoy utilizado en la manufactura de los poliuretanos).

Compuestos de plomo y toxicología

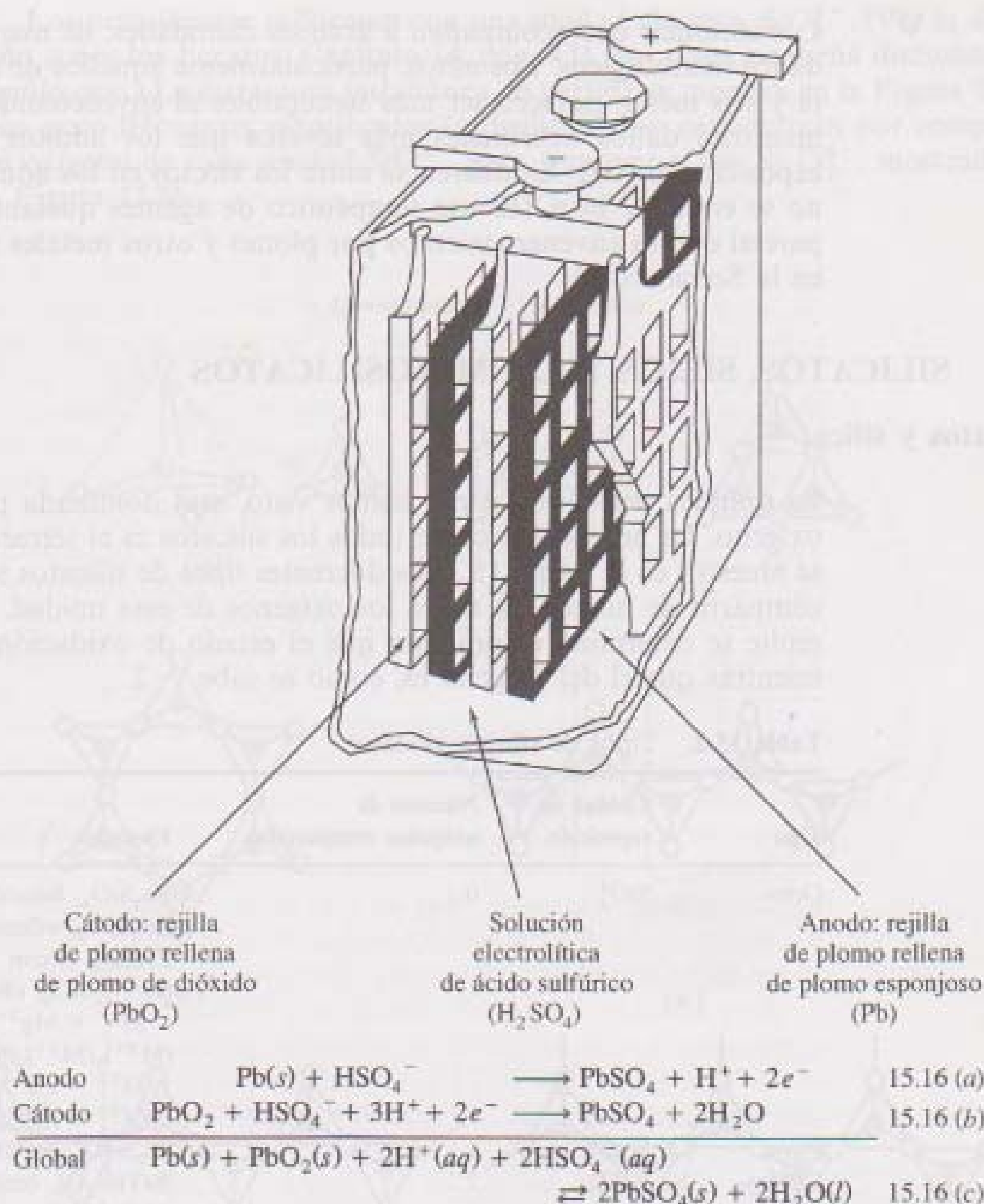
Los compuestos del plomo se han utilizado en pinturas durante años. El familiar color rojo de las primeras pinturas de hierro y acero, con más frecuencia observada en los automóviles antiguos, es Pb_3O_4 o $Pb^{II}{}_2Pb^{IV}O_4$, conocido como *minio*. El monóxido de plomo, PbO, puede ser rojo (*litargirio*), naranja o amarillo dependiendo del método de preparación. Otras formulaciones de pinturas incluyen albayalde (plomo blanco) ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$), plomo azul (una combinación de sulfato básico de plomo, $PbSO_4 \cdot PbO$, óxido de zinc y carbono) y cromato de plomo (utilizado en la preparación de pinturas amarillas, naranjas, rojas y verdes).

El acumulador de plomo se inventó en 1959, pero cuando se utilizó para dar energía al autoencendido de los automóviles a comienzos del siglo XX, revolucionó la industria del transporte. Esta batería se ha mantenido prácticamente igual durante casi un siglo debido a su larga duración (tres-cinco años), a que puede funcionar a altas y bajas temperaturas (+100 a −30 °F), y a su resistencia a los impactos producidos por las vibraciones de la carretera.

En la Figura 15.7 se muestra un esquema de un acumulador de plomo. Observa que tanto el ánodo como el cátodo son rejillas de plomo que contienen el metal y el dióxido respectivamente. La reacción global, representada en la Ecuación (15.16*c*), que se desencadena para proporcionar la energía necesaria para encender el motor de arranque, también produce sulfato de plomo (que se retiene en cada rejilla), pero la reacción puede ser reversible (cuando el alternador carga la batería una vez que el motor está funcionando). Suele suceder que en los procesos de carga, el agua se electroliza inevitablemente y por tanto tiene que ser sustituida. Hoy, la utilización de aleaciones de calcio-plomo en los electrodos disminuye tan significativamente la electrólisis que el agua no necesita ser reemplazada y las baterías se sellan. Cuando hacemos arrancar una batería de coche, sin embargo, se produce la electrólisis y el hidrógeno gaseoso resultante puede explotar si no se toman las precauciones adecuadas.

Los romanos utilizaron el plomo en cientos de aplicaciones, en particular la clase que gobernaba, y se le culpó (al menos en una parte pequeña) de la caída de su imperio y de su forma de vida. Incluso hoy el plomo se denomina «el veneno de todas partes» porque parece estar justo ahí, en todas partes. Hasta hace poco, casi todas las gasolinas contenían tetraetil plomo, $Pb(CH_2CH_3)_4$, o tetrametil plomo, $Pb(CH_3)_4$, como un aditivo antidetonante. Las reacciones con dibromoetileno y otros «plomos carroñeros» en estos combustibles producen bromuro de plomo que se deposita a lo largo de las carreteras y se incorpora en los árboles y hierbas que crecen al borde de la carretera y en cualquier cosa que allí creciera. En los Estados Unidos, el plomo resultante de utilizar gasolinas con plomo durante unos sesenta años es un riesgo para el medio ambiente y la salud. En Europa, el uso de gasolinas con plomo continúa sin abolirse.

Las briznas de la pintura de las casas pintadas antes de mediados de los años cincuenta o de muebles pintados antes de mediados de los años setenta son importantes fuentes de plomo, y afectan particularmente a los niños de ciudades del interior. Además, se introduce: 1) en los suministros de agua por las tuberías de plomo; 2) en conservas de alimentos por las latas soldadas con plomo (debido a alimentos ácidos), y 3) incluso en los mejores vinos europeos por las láminas de plomo en que se envuelven. Los procesos de fundición, la combustión del carbón y diversos procesos industriales han ayudado a distribuir más plomo en el medio ambiente. Se ha encontrado en vasijas de barro mal vidriadas e incluso en *whisky* y otros productos alcohólicos destilados clandestinamente con alambiques soldados con plomo. Quién sabe, quizá los futuros historiadores tendrán razones para especular sobre el papel del plomo en la caída de la gran civilización Euro-Americana tanto como en la del Imperio Romano.



Anodo $\quad Pb(s) + HSO_4^- \longrightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e^-$ 15.16 (*a*)

Cátodo $\quad PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$ 15.16 (*b*)

Global $\quad Pb(s) + PbO_2(s) + 2H^+(aq) + 2HSO_4^-(aq) \rightleftarrows 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$ 15.16 (*c*)

Figura 15.7. Una de las seis células de un acumulador de plomo de 12-V. Cuando la batería se descarga proporcionando el voltaje para encender el motor de arranque, se produce sulfato de plomo que se adhiere a las superficies de las rejillas de plomo anódicas y catódicas. Cuando la batería se recarga, la reacción global es reversible.

El plomo se absorbe por los pulmones o por el tracto gastrointestinal, pero en personas normales se excreta casi totalmente tan pronto como se absorbe. De acuerdo con esto, el plomo se acumula lentamente en el tejido óseo donde permanece relativamente inerte. Las personas que están expuestas a grandes cantidades muestran mayores niveles de plomo en la sangre. Los primeros síntomas de envenenamiento por plomo en los adultos son anemia, fatiga, dolor de cabeza, pérdida de peso y estreñimiento. Bajos niveles de plomo a menudo han sido mal diagnosticados como problemas psicológicos.

Los síntomas que acompañan a grandes cantidades, de nuevo en adultos, son daños neurológicos. Los niños, particularmente aquellos de entre doce y treinta y seis meses, parecen ser más susceptibles al envenenamiento por plomo, y muestran daños neuronales más severos que los adultos sometidos a una exposición similar. La diferencia entre los efectos en los adultos y en los niños no se entiende bien. (El uso terapéutico de agentes quelantes como antídoto parcial contra envenenamientos por plomo y otros metales pesados se discute en la Sección 6.5.)

15.4. SILICATOS, SILICE Y ALUMINOSILICATOS

Silicatos y sílice

La química del silicio, como hemos visto, está dominada por enlaces silicio-oxígeno. La unidad básica de todos los silicatos es el tetraedro SiO_4^{4-}. Como se muestra en la Tabla 15.2, los diferentes tipos de silicatos se caracterizan por compartir de ninguno a todos los oxígenos de esta unidad. La unidad que se repite se determina recordando que el estado de oxidación del silicio es +4 mientras que el del oxígeno es, como se sabe, −2.

Tabla 15.2. Tipos de sílice y silicatos

Tipo	Unidad de repetición	Número de oxígenos compartidos	Ejemplos
Orto-	SiO_4^{4-}	0	Be_2SiO_4, fenacita Zn_2SiO_4, wilemita $ZrSiO_4$, circon $(M^{2+})_2SiO_4$, olivino $M^{2+} = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$ $(M^{2+})_3(M^{3+})_2(SiO_4)_3$, granate $M^{2+} = Ca^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}$ $M^{3+} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$
Piro-	$Si_2O_7^{6-}$	1	$Sc_2Si_2O_7$, tortveitita
Cíclico-	$Si_3O_9^{6-}$	2	$BaTiSi_3O_9$, benitoita
	$Si_6O_{18}^{12-}$	2	$Al_2Be_3Si_6O_{18}$, berilo
Cadena:			
Simple	SiO_3^{2-}	2	Piroxenos, por ejemplo, $MgSiO_3$, enstatita $LiAl(SiO_3)_2$, espodumeno $CsAl(SiO_3)_2$, polucita
Doble	$Si_4O_{11}^{6-}$	2 o 3	Anfíboles, por ejemplo, $Ca_2(OH)_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2$, tremolita $Na_2(OH)_2Fe_5[Si_4O_{11}]_2$, crocidolita
Laminar	$Si_2O_5^{2-}$	3	$Mg_3(OH)_2[Si_2O_5]$, talco (o esteatita) $LiAl[Si_2O_5]$, petalita
3-d	SiO_2	4	α-cuarzo Cristobalita

Los ortosilicatos se forman con una unidad discreta, SiO_4^{4-}. (Ver la discusión sobre los boratos, Capítulo 14, pág. 431, para una pequeña discusión del prefijo *orto*.) La estructura tetraédrica de partida se muestra en la Figura 15.8*a*. Los poco frecuentes pirosilicatos (o disilicatos) se caracterizan por compartir un oxígeno de cada unidad SiO_4^{4-} para producir el ion $Si_2O_7^{6-}$, mostrado en la Figura 15.8*b*.

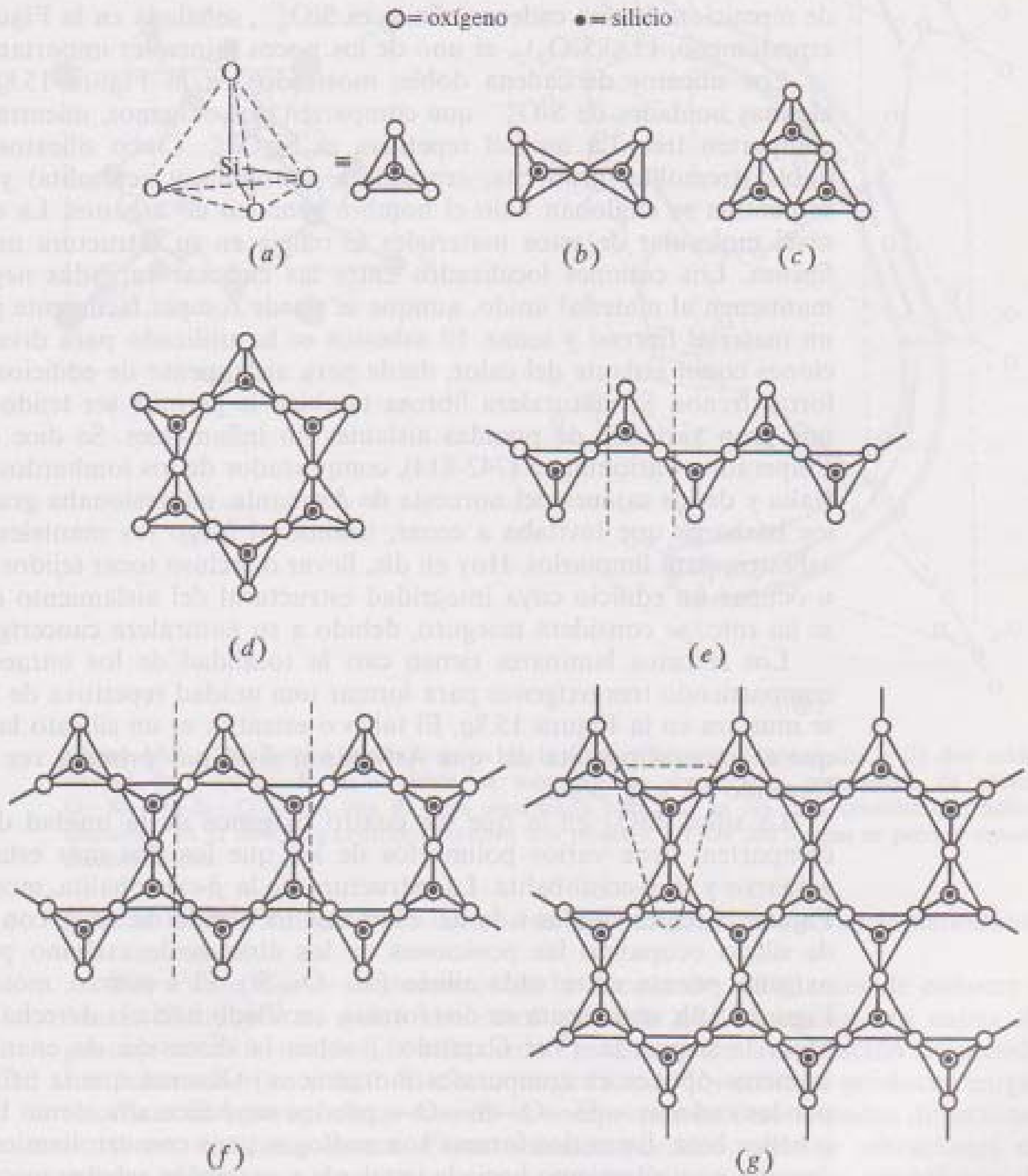


Figura 15.8. Estructuras de los silicatos: (*a*) orto SiO_4^{4-}, (*b*) piro $Si_2O_7^{6-}$, (*c*) cíclico $Si_3O_9^{6-}$, (*d*) cíclico $Si_6O_{18}^{12-}$, (*e*) cadena sencilla SiO_3^{2-}, (*f*) cadena doble $Si_4O_{11}^{6-}$ y (*g*) laminar $Si_2O_5^{2-}$.

Los silicatos cíclicos presentan dos oxígenos compartidos del SiO_4^{4-} formando el anillo de seis miembros $Si_3O_9^{6-}$ (Figura 15.8*c*) y el anillo de doce miembros $Si_6O_{18}^{12-}$ (Figura 15.8*d*). Recordando la anterior discusión (Capítulo 13, pág. 390) relativa al berilo, $Al_2Be_3Si_6O_{18}$, la sustitución parcial de los cationes de aluminio: 1) por los de cromo caracteriza a las esmeraldas, y 2) por los de hierro caracteriza a las aguamarinas.

En los silicatos de cadena sencilla también se encuentran unidades SiO_4^{4-} con dos oxígenos compartidos pero no formando un anillo. La unidad de repetición de esta cadena infinita es SiO_3^{2-}, señalada en la Figura 15.8*e*. El espodumeno, $LiAl(SiO_3)_2$, es uno de los pocos minerales importantes de litio.

Los silicatos de cadena doble, mostrados en la Figura 15.8*f*, presentan algunas unidades de SiO_4^{4-} que comparten dos oxígenos, mientras que otras comparten tres. La unidad repetitiva es $Si_4O_{11}^{6-}$. Cinco silicatos de cadena doble (tremolita, grunerita, crocidolita, antofilita y actinolita) y el mineral serpentina se engloban bajo el nombre genérico de *asbestos*. La estructura a nivel molecular de estos materiales se refleja en su estructura macroscópica fibrosa. Los cationes localizados entre las cadenas cargadas negativamente mantienen al material unido, aunque se puede romper fácilmente para formar un material fibroso y tenaz. El asbestos se ha utilizado para diversas aplicaciones como aislante del calor, desde para aislamiento de edificios hasta para forrar frenos. Su naturaleza fibrosa también le permite ser tejido para hacer una gran variedad de prendas aislantes no inflamables. Se dice que el gran Emperador Carlomagno (742-814), conquistador de los lombardos al norte de Italia y de los sajones del noroeste de Alemania, impresionaba grandemente a los bárbaros que invitaba a cenar, tirando al fuego los manteles festivos de asbestos, para limpiarlos. Hoy en día, llevar o incluso tocar tejidos de asbestos u ocupar un edificio cuya integridad estructural del aislamiento del asbestos se ha roto, se considera inseguro, debido a su naturaleza cancerígena.

Los silicatos laminares tienen casi la totalidad de los tetraedros SiO_4^{4-} compartiendo tres oxígenos para formar una unidad repetitiva de $Si_2O_5^{2-}$ que se muestra en la Figura 15.8*g*. El talco o esteatita es un silicato laminar igual que el mineral petalita del que Arfwedson aisló por primera vez el litio (ver Capítulo 12, pág. 358).

La sílice, SiO_2 en la que los cuatro oxígenos de la unidad de SiO_4^{4-} se comparten, tiene varios polimorfos de los que los dos más estables son el α-cuarzo y la β-cristobalita. La estructura de la β-cristobalita, mostrada en la Figura 15.9*a*, es similar a la del diamante (o blenda de zinc), con los átomos de silicio ocupando las posiciones de los átomos de carbono pero con un oxígeno puente entre cada silicio (Si—O—Si). El α-cuarzo, mostrado en la Figura 15.9*b*, se presenta en dos formas, arrollado hacia la derecha y arrollado hacia la izquierda. (Ver Capítulo 3 sobre la discusión de enantiómeros, o isómeros ópticos en compuestos inorgánicos.) Observa que la hélice formada por las cadenas —Si—O—Si—O— pueden ser hélice alfa, como la mostrada, o hélice beta. Estas dos formas son análogas pero con arrollamiento hacia la derecha o arrollamiento hacia la izquierda y se pueden separar mecánicamente.

El cuarzo es el componente mayoritario del granito y de las areniscas. Las formas incoloras del cuarzo se conocen como diamantes de imitación, mientras

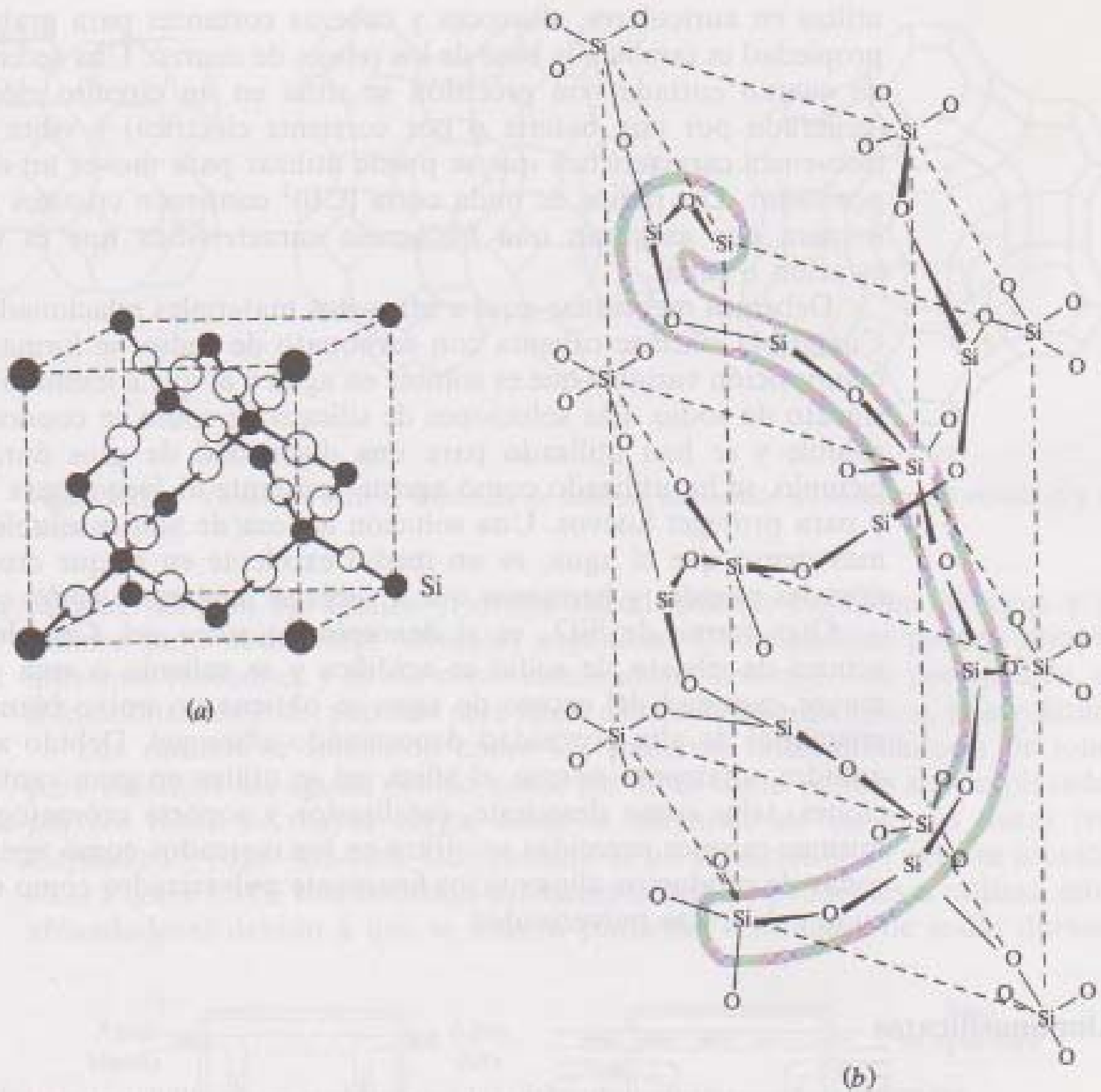


Figura 15.9. Dos formas predominantes de la sílice, SiO_2: (*a*) β-cristobalita y (*b*) dos celdas unidad de α-cuarzo. En esta última se muestran las dos hélices, compuestas de enlaces O—Si—O—Si—O—, con una de ellas sombreada para que se vea. Los cristales con hélices dispuestas en la dirección contraria también son posibles, y estas dos formas se pueden separar mecánicamente.

que las formas moradas son amatistas. La variedad rosa se suele denominar cuarzo rosado.

Fue Pierre Curie, a comienzos de la década de 1880 (antes de conocer a Marie Sklodowska), quien demostró primero que el cuarzo era capaz de generar *piezoelectricidad*, la electricidad resultante de la aplicación de presión mecánica sobre un cristal. El efecto surge cuando los cristales producen cargas eléctricas en sus superficies cuando se comprimen en determinadas direcciones o vibran de cierta forma. Estos cristales pueden convertir vibraciones en señales eléctricas y en este caso encuentran aplicación como micrófonos de cristal, agujas de fonógrafos y dispositivos detectores de vibraciones. El efecto contrario, es decir, convertir señales eléctricas en vibraciones específicas, se

utiliza en auriculares, altavoces y cabezas cortantes para grabar discos. Esta propiedad es también la base de los relojes de cuarzo. Una sección de un cristal de cuarzo cortada con precisión se sitúa en un circuito eléctrico oscilante (generado por una batería o por corriente eléctrica) y vibra con su propia frecuencia característica que se puede utilizar para mover un dispositivo temporizador. Las radios de onda corta (CB)[2] contienen cristales cortados de tal manera que aseguran una frecuencia característica que es única para esa estación o canal.

Debemos mencionar aquí a otros dos materiales relacionados con la sílice. Cuando la sílice se calienta con carbonato de sodio, se forma un fundido de composición variable que es soluble en agua y al que a menudo se le denomina silicato de sodio. Las soluciones de silicato de sodio se conocen como vidrio soluble y se han utilizado para una diversidad de usos durante años. Por ejemplo, se ha utilizado como agente resistente al fuego, para aprestar papel, y para proteger huevos. Una solución acuosa de vidrio soluble, sólo un poco más denso que el agua, es un medio excelente en el que crecen lentamente cristales grandes y hermosos que a veces se denomina *jardín químico*.

Otra forma de SiO_2 es el denominado *sílica gel*. Cuando una solución acuosa de silicato de sodio se acidifica y se calienta o seca para extraer la mayor cantidad del exceso de agua se obtiene un polvo blanco, amorfo (no cristalino) de alta porosidad denominado sílica gel. Debido a su naturaleza anhidra, altamente porosa, el sílica gel se utiliza en gran cantidad de aplicaciones, tales como desecante, catalizador y soporte cromatográfico. Por las mismas razones parecidas se utiliza en los mercados como agente antiendurecedor de productos alimenticios finamente pulverizados como cacao molido y zumos de frutas pulverizados.

Aluminosilicatos

Cuando un átomo de aluminio reemplaza a un silicio en un silicato, el aluminosilicato resultante tiene una carga negativa adicional. Así, por ejemplo, supongamos que hay una sección de sílice que contiene veinticuatro unidades de fórmula SiO_2. Si en la mitad de estas unidades se reemplaza el Si^{4+} por Al^{3+}, el material resultante tiene una fórmula $[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]^{12-}$. Para conseguir la neutralidad eléctrica, se deben suministrar doce cargas positivas en forma de cationes. A menudo estos aluminosilicatos tienen una estructura entramada con cavidades parecidas a jaulas lo suficientemente grandes como para acomodar cationes de diferentes tamaños y pequeñas moléculas. Estos materiales se denominan *zeolitas*. El tipo A mostrado en la Figura 15.10*b*, es una zeolita sintética de fórmula $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$. Cuando estos materiales se deshidratan, muchas de sus cavidades se vacían y quedan disponibles para atrapar diversas moléculas pequeñas como H_2O, NH_3 y CO_2. El tipo A, «tamiz molecular», se puede sintetizar con diferentes tamaños de

---

[2] CB: del inglés *citizen band*.

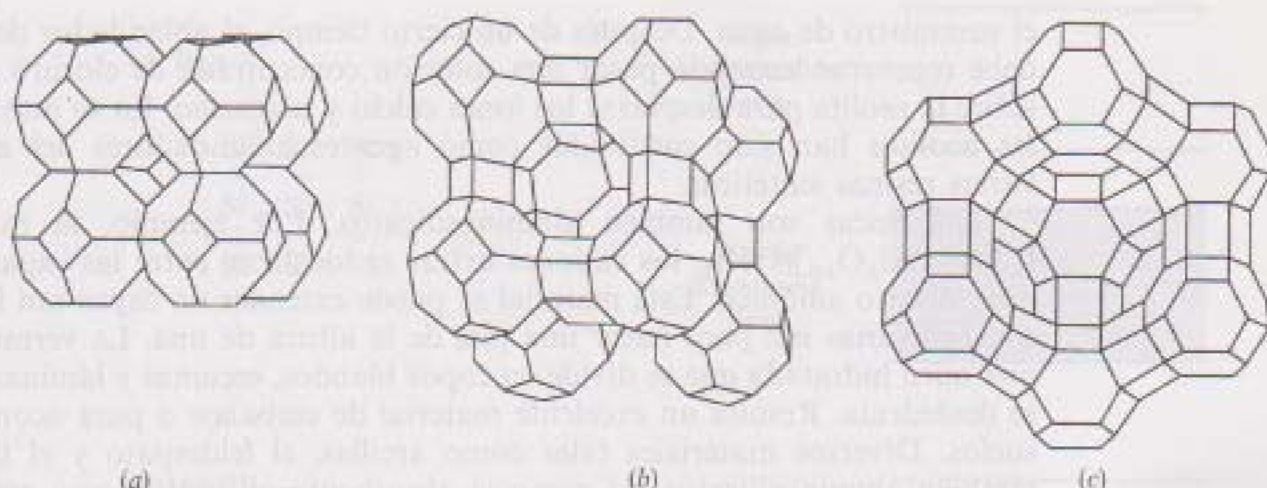


Figura 15.10. Varias estructuras diferentes de zeolitas, incluyendo (*a*) sodalita, (*b*) zeolita A y (*c*) faujasita. [Ref. 18.]

cavidad. El tipo 5A tamiza y atrapa selectivamente moléculas de agua y se utilizan para deshidratar solventes orgánicos. Otras zeolitas pueden atrapar diferentes reactantes y sirven como catalizadores heterogéneos, por ejemplo, en el fraccionamiento del petróleo para hacer combustibles más ligeros, más volátiles.

Las zeolitas se utilizaron como los primeros intercambiadores de iones para ablandar las aguas, debido a que los iones sodio podían ser desplazados por los iones de mayor carga, calcio o magnesio de las aguas duras (ver Capítulo 13, págs. 403-405). Un esquema de un ablandador de agua se muestra en la Figura 15.11. Los enfermos cardiacos deben ser prudentes si utilizan estos ablandadores debido a que se liberan pequeñas cantidades de sodio durante

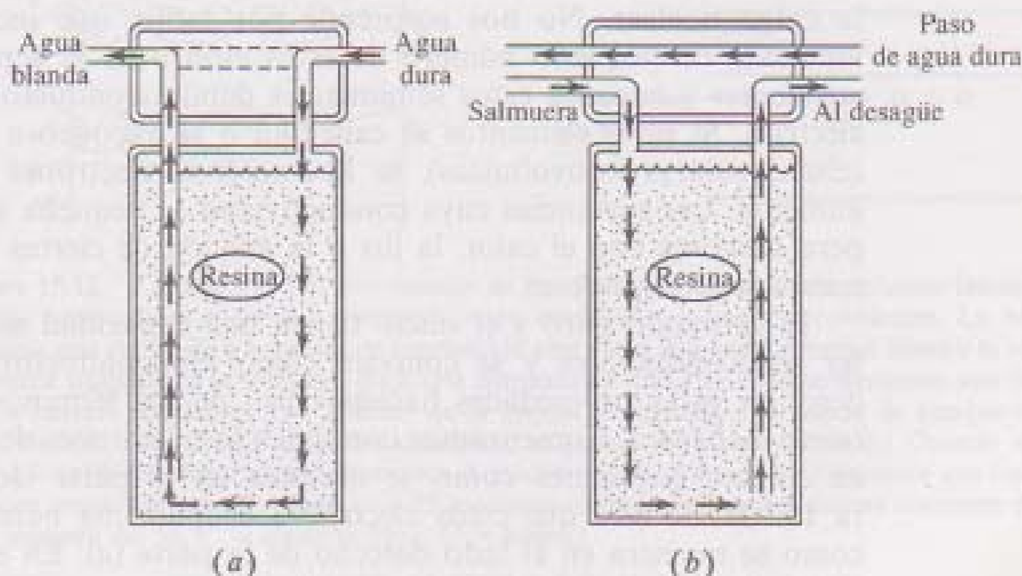


Figura 15.11. Un ablandador de agua comercial. (*a*) Los iones de Ca^{2+} y Mg^{2+} de las aguas duras son atrapados en la resina intercambiadora de iones o en la zeolita y sustituidos por iones sodio. (*b*) El ablandador se regenera cuando una salmuera (solución concentrada de cloruro de sodio) se pasa a través de la resina para forzar a los iones sodio a reemplazar a los iones magnesio y calcio. [Ref. 31.]

el suministro de agua. Después de un cierto tiempo, el ablandador de agua se debe regenerar haciendo pasar una solución concentrada de cloruro de sodio sobre la zeolita para desplazar los iones calcio y magnesio. En su mayor parte, las zeolitas han sido sustituidas como agentes ablandadores del agua por varias resinas sintéticas.

Las micas son también aluminosilicatos. Por ejemplo, la moscovita, $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, los cationes extras se localizan entre las capas de aluminosilicato aniónico. Este material se puede extender en capas tan finas que son necesarias mil para hacer una pila de la altura de una. La vermiculita es una mica hidratada que se divide en copos blandos, escamas y láminas cuando se deshidrata. Resulta un excelente material de embalaje o para acondicionar suelos. Diversos materiales tales como arcillas, el feldespato y el talco son también aluminosilicatos así como el absorbente utilizado como arena para gatos.

15.5. TEMA SELECCIONADO PARA TRATAR EN PROFUNDIDAD: SEMICONDUCTORES Y VIDRIOS

Semiconductores

De acuerdo con la imposibilidad del silicio y del germanio para formar enlaces $p\pi$-$p\pi$, estos elementos sólo presentan estructuras tipo diamante y no estructuras laminares tipo grafito. En el diamante todos los electrones se encuentran en enlaces covalentes localizados y por tanto no sirven para conducir la corriente eléctrica. En el germanio o en el silicio, sin embargo, los electrones enlazantes están atraídos con menor fuerza debido a que están más lejos de la carga nuclear. No nos sorprende por tanto, que incluso a temperatura ambiente un pequeño número de estos electrones se separen de sus enlaces covalentes y hagan a estos semimetales débiles conductores de una corriente eléctrica. Si estos elementos se calientan o se exponen a la luz (como en las células solares fotovoltaicas), se liberan más electrones y la conductividad aumenta. Las sustancias cuya conductividad es pequeña a bajas temperaturas pero aumenta con el calor, la luz o la adición de ciertas impurezas, se denominan *semiconductores.*

El germanio puro y el silicio tienen una capacidad natural o inducida de ser semiconductores y se conocen como semiconductores intrínsecos. Para describir estas propiedades hacemos uso de los términos de la denominada *teoría de bandas.* Comenzamos con todos los electrones de valencia implicados en enlaces covalentes como se muestra en la parte izquierda de la Figura 15.12*a*. Se dice que estos electrones ocupan una banda de valencia llena como se muestra en el lado derecho de la parte (*a*). En esta configuración el material no puede conducir la electricidad.

Cuando los electrones se liberan de los enlaces covalentes como se muestra en el lado izquierdo de la parte (*b*), se dice que ocupan una banda de conducción, porque son móviles y libres para moverse de un lugar a otro en la red. La banda de valencia está ocupada por unos pocos electrones en el lado

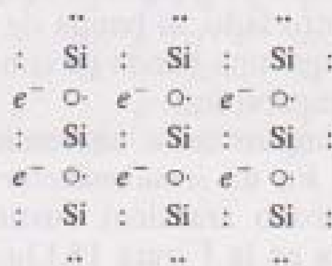
(*a*) Baja *T*



Banda de conducción vacía

Banda de valencia llena

(*b*) Alta *T*



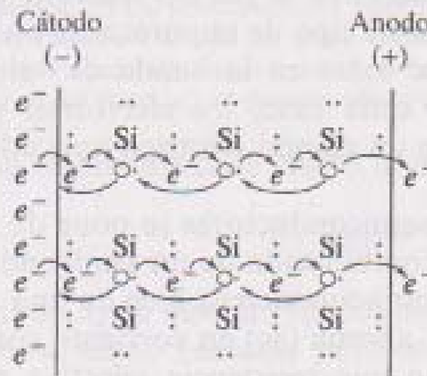
Electrones libres

$e^-e^-e^-e^-e^-e^-$

Huecos

○ ○ ○ ○ ○ ○

(*c*)



El movimiento de los electrones conduce la electricidad

$e^-e^-e^-e^-e^-e^-$ →

Movimiento de huecos ← ○ ○ ○ ○ ○ ○

Figura 15.12. La posición y el movimiento de los electrones en un semiconductor intrínseco. (*a*) A baja temperatura todos los electrones están implicados en enlaces covalentes. La banda de valencia está completa y la banda de conducción está vacía. No hay electrones libres y la sustancia no puede transportar la corriente. (*b*) A una temperatura más alta algunos electrones son liberados de los enlaces covalentes y se mueven de la banda de valencia a la banda de conducción. Por cada electrón liberado de un enlace covalente, se genera un hueco detrás. (*c*) Cuando se aplica una diferencia de potencial, los electrones se mueven hacia el ánodo (+) mientras que los huecos parecen moverse hacia el cátodo (−). El movimiento de los electrones es una corriente eléctrica. (· = electrón del Si, e^- = electrón libre, ○ = hueco.)

derecho de la parte (*b*). Observa también en la parte (*b*) que cuando los electrones se mueven a la banda de conducción, dejan algunos «huecos» en los enlaces covalentes y, por tanto, en la banda de valencia.

Ahora bien, cuando se aplica una diferencia de potencial al cristal, como se muestra en el lado izquierdo de la parte (*c*), los electrones pueden saltar de hueco a hueco y en ese sentido transportar la corriente. Observa también en el lado izquierdo de la parte (*c*) que cuando un electrón de valencia se mueve para llenar un hueco, aparece otro hueco de donde sale. Así, conforme los electrones se mueven en una dirección, los huecos parecen moverse en la dirección contraria. Esto también se representa en el lado derecho de la parte (*c*).

El germanio y el silicio tienen electrones de valencia que se excitan con bastante facilidad a la banda de conducción. Conforme nos movemos hacia la parte superior derecha de la tabla periódica, los electrones de valencia están bajo la influencia de una gran carga nuclear efectiva y no se pueden excitar fácilmente. De acuerdo con esto, en los no metales, incluido el diamante, el espacio entre las bandas de valencia y de conducción se dice que es tan grande que no pueden conducir la electricidad ni siquiera a muy altas temperaturas. Son aislantes. En los metales, por otro lado, la banda de valencia está incompleta, por lo que se comporta igual que una banda de conducción. Los metales son conductores incluso a bajas temperaturas.

Dopar o añadir determinadas impurezas a un semiconductor intrínseco puede aumentar su conductividad. En un *semiconductor tipo-n*, un elemento del Grupo 5A (normalmente fósforo o arsénico), sustituye un silicio o un germanio en la red como se muestra en la Figura 15.13*a*. El átomo de P o de As aporta un electrón negativo extra a la banda de conducción (de aquí el término tipo-*n*). En un *semiconductor tipo-p*, un elemento del Grupo 3A (normalmente boro o galio) se inserta en la red del silicio o del germanio como se muestra en la Figura 15.13*b*. Este tipo de impureza da un déficit de un electrón y por tanto genera un hueco extra en la banda de valencia (es positivo, de aquí el término tipo-*p*). En cada caso, los electrones y los huecos pueden moverse bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado, y el material es un semiconductor.

La utilidad real de estos semiconductores se pone de manifiesto cuando se combinan. Uniones *pn* (una combinación de un semiconductor tipo-*n* con otro tipo-*p*, con una interfase común) conducirán bien en una única dirección y por tanto convierten la corriente alterna (ac) en corriente continua (dc). La unión *pnp* o *npn* puede servir como una resistencia selectiva para transferir y, por tanto, amplificar una señal electrónica en una dirección dada. Este dispositivo se denomina *transistor* y realiza en un espacio muy pequeño lo que en un principio hacían los voluminosos y calientes tubos de vacío. Los transistores y otros dispositivos como ellos han revolucionado y miniaturizado la industria electrónica y de ordenadores. Por dopaje selectivo de un chip de silicio puro (o germanio), se pueden producir diferentes circuitos electrónicos autocontenidos o integrados en un área muy pequeña (ver Figura 15.14). Estos chips se han convertido en los componentes primarios de los microordenadores, calculadoras de bolsillo, relojes electrónicos y células solares fotovoltaicas, sin mencionar radios, televisiones y otros equipos electrónicos.

Los anteriores dispositivos semiconductores requieren grandes cantidades de silicio que debe poseer una pureza de una parte por millón. Para conseguir esta pureza el silicio obtenido de la reducción de sílice con carbono [Ecuación (15.1)]

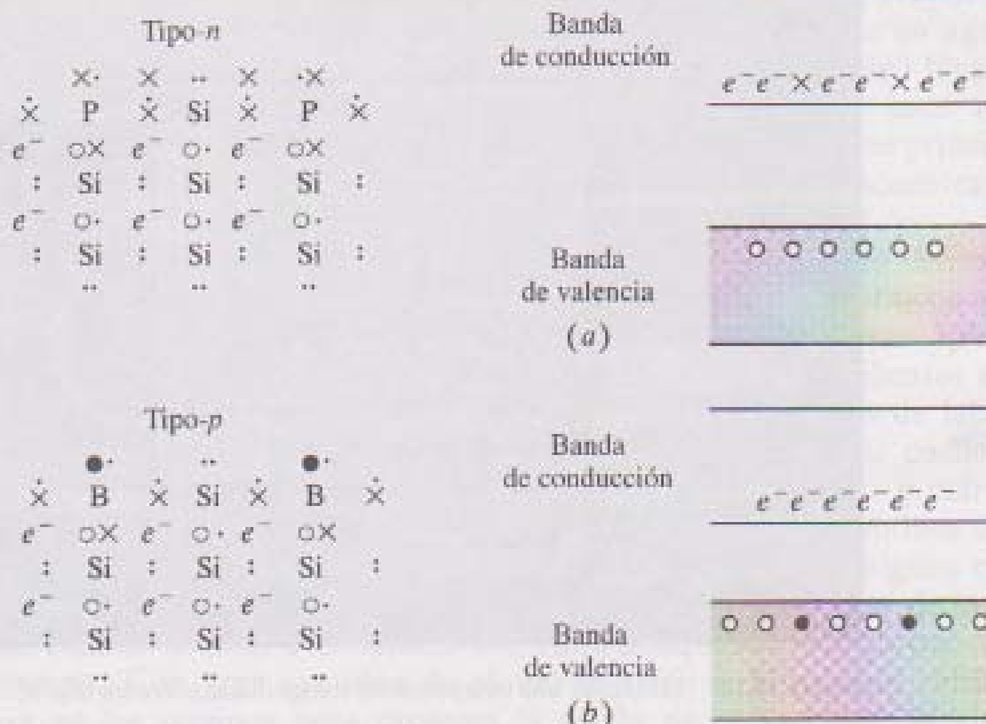


Figura 15.13. La posición y el movimiento de los electrones en los semiconductores dopados. (*a*) Un semiconductor tipo-*n* resulta cuando algunos átomos de silicio se sustituyen por elementos del Grupo 5A. Cada átomo de fósforo tiene un electrón más que reside en una banda de conducción. (*b*) Un semiconductor tipo-*p* resulta cuando algunos átomos de silicio son sustituidos por elementos del Grupo 3A como el boro. Cada átomo de boro tiene un electrón menos dando como resultando un hueco más en la banda de valencia. (· = electrón del Si, × = electrón del fósforo o del boro, e^- = electrón libre, ○ = • = hueco.)

forma tetracloruro de silicio líquido como se muestra en la Ecuación (15.17):



$$Si(s) + 2Cl_2(g) \longrightarrow SiCl_4(l) \qquad (15.17)$$

El $SiCl_4$ se destila repetidamente y después se reduce con magnesio, obteniéndose silicio bastante purificado como se muestra en la Ecuación (15.18):



$$SiCl_4(l) + 2Mg(s) \longrightarrow 2MgCl_2(s) + Si(s) \qquad (15.18)$$

El paso final necesario para conseguir la pureza requerida se realiza mediante el proceso conocido como *fusión por zonas* mostrado en la Figura 15.15. Aquí una varilla de silicio se pasa a través de una espiral que se calienta eléctricamente. Conforme la varilla se va fundiendo, las impurezas remanentes se disuelven en la fracción parcialmente fundida y se transportan hacia la zona final de donde se cortan.

Vidrios

Cuando la sílice sólida se calienta por encima de su punto de fusión (aproximadamente 1.700 °C), muchos de sus enlaces Si—O se rompen. Después de

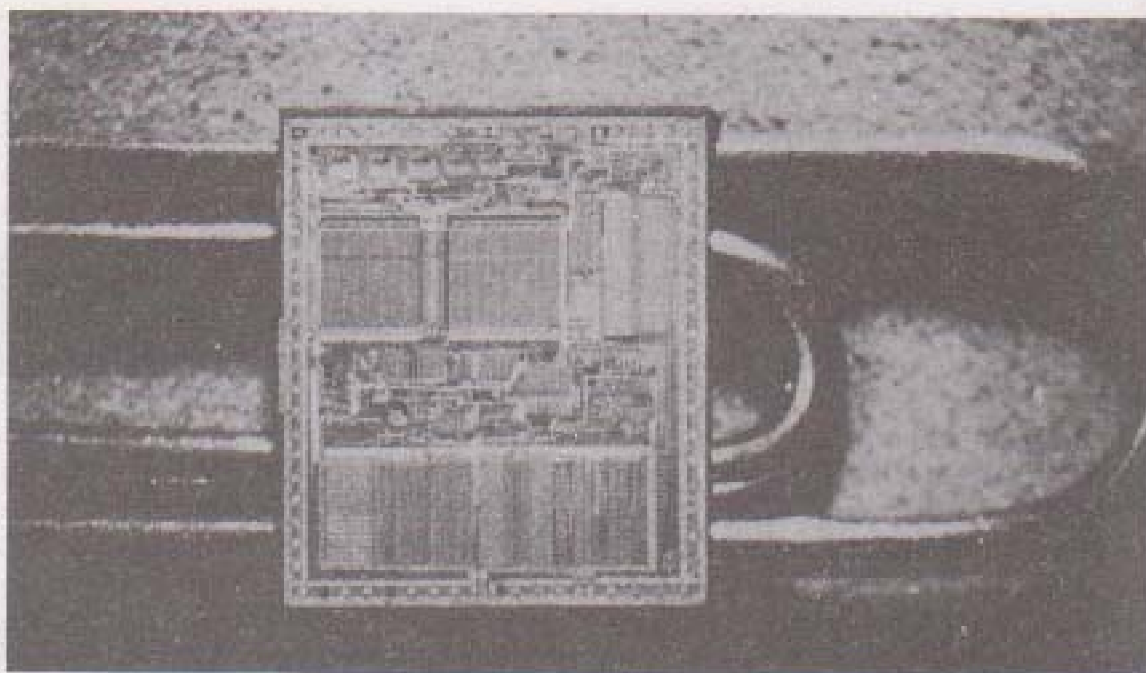


Figura 15.14. El chip de una computadora fotografiado sobre un clip. (*C. Falco/Photo Researchers.*)

enfriarse, los enlaces comienzan a formarse de nuevo, pero incluso a temperaturas significativamente inferiores a su punto de fusión, el estado cristalino fotografiado sobre un clip altamente ordenado no se puede restablecer con facilidad. En su lugar se forma un vidrio. Un *vidrio* es un estado homogéneo no cristalino parecido al de aquellos líquidos cuya viscosidad es tan elevada que parecen rígidos durante largos períodos de tiempo. Aunque se formaran pequeños núcleos cristalinos en el vidrio, la luz se reflejaría y el material parecería blanco (suponiendo que no se absorbieran longitudes de onda visibles). En un vidrio, sin embargo, no se forman estas superficies reflectantes, y se permite el paso de la luz a través del material; es decir, el material es transparente a la luz visible.

Los vidrios más comunes contienen sílice, SiO_2, como componente principal. La sílice en sí misma es un buen vidrio (vidrio de cuarzo o sílice fundida)

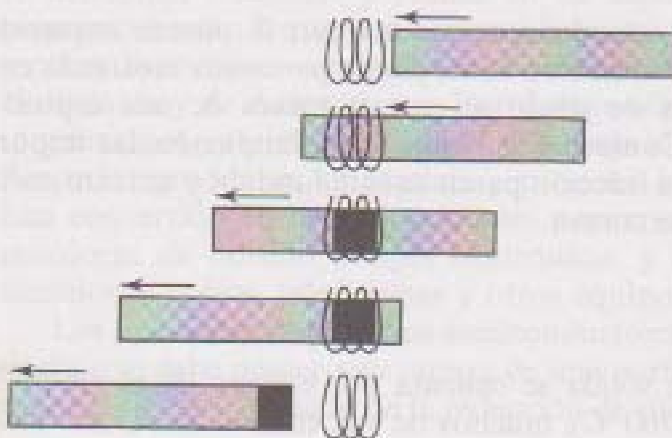


Figura 15.15. Técnica de fusión por zonas para purificar silicio. Una varilla del elemento impuro se pasa lentamente a través de una espiral caliente. Como las impurezas son más solubles en la zona fundida que se desplaza, se van acumulando y se concentran en la parte final de la varilla. [Ref. 21.]

pero funde a altas temperaturas. Si se le añade óxido de sodio, Na_2O, el punto de fusión disminuye, pero el vidrio no es estable y es soluble en agua. (Este material es el vidrio soluble al que nos referimos anteriormente.) Una adición posterior de óxido de calcio le proporciona durabilidad y hace al vidrio insoluble en agua. Estos tres componentes son los constituyentes principales de los conocidos vidrios ordinarios de soda cal-sílice que se encuentran en los cristales de las ventanas y en las botellas.

Un vidrio con propiedades especiales se prepara añadiendo diversos componentes. Por ejemplo, con la adición de óxido de potasio se obtiene un vidrio más duro que puede utilizarse como lente para gafas y otras aplicaciones ópticas. Las cocinas vitrocerámicas son de vidrio de aluminosilicatos a los que se les añaden óxidos de aluminio y de magnesio. Los vidrios de laboratorio Pyrex o Kimax contienen óxido de boro que disminuye su coeficiente de expansión térmica, dando un producto que se puede calentar y enfriar rápidamente sin que se rompa. Si añadimos óxido de plomo se produce un vidrio de sílex muy refractivo que se utiliza en cristalería fina. (Hay alguna evidencia de que cantidades significativas de plomo pueden desprenderse de la copa de cristal cuando se pone en contacto con vino, aunque sea por un corto período de tiempo.) Con gran cantidad de plomo también se fabrica un vidrio que se utiliza en los equipos para proteger la salida de radiaciones. El vidrio que contiene óxido de estroncio absorbe los rayos X que emite un TV a color. El cloruro de estaño(IV) añade tenacidad e iridiscencia a los vidrios de las botellas y en cantidad apropiada refleja la luz infrarroja que se utiliza en las ventanas que aislan del calor. Diversos metales y óxidos metálicos se añaden para colorear [por ejemplo, rojo (pequeñas cantidades de oro y cobre); verde (Fe_2O_3 o CuO); amarillo (UO_2); naranja (Cr_2O_3); azul oscuro, no transparente al visible pero transparente al ultravioleta «vidrios de cobalto» (CoO)]. Gafas fotocromáticas más oscuras cuando se exponen a la luz del sol, contienen pequeñas cantidades de cloruro de plata que se reduce fotoquímicamente y de forma reversible a plata metal y a cloro elemental como se muestra en la Ecuación (15.19):



$$AgCl \underset{\text{oscuridad}}{\overset{\text{luz solar}}{\rightleftharpoons}} Ag + Cl \qquad (15.19)$$

La porcelana contiene una gran cantidad de óxido de aluminio y es heterogénea, opaca y más resistente químicamente que el vidrio.

Entre las fibras de vidrio se incluyen la variedad continua que se utiliza para tejer prendas de vestir y la discontinua que se utiliza como aislante (lana de vidrio) y como refuerzo plástico. Las fibras ópticas especiales capaces de transmitir la luz a largas distancias a través de un cable flexible han revolucionado la industria de las comunicaciones. Estas fibras se han desarrollado a partir de sustancias extremadamente puras utilizando técnicas nuevas para laminar fibras. Para evitar las pérdidas de intensidad, el corazón externo de cada fibra se dopa con componentes (como el óxido de germanio) que tengan un índice de reflexión superior. Estas fibras se utilizan para iluminar lugares remotos (por ejemplo, el interior de órganos del cuerpo con el fin de diag-

nóstico médico), transmitir señales telefónicas, transmitir energía y en dispositivos de detección y transporte de calor.

Las propiedades ópticas anteriores se pueden combinar con los semiconductores en el mismo chip de silicio. La fotodetección y la transmisión en combinación con la sofisticada y cada vez más miniaturizada electrónica, seguro que se aplicará a un mayor número de dispositivos.

RESUMEN

Por primera vez en nuestro viaje a través de los elementos representativos, encontramos varios que se conocían desde la antigüedad. El carbono, el estaño y el plomo se conocen en su forma elemental desde hace miles de años. En la década de 1820, se aisló el silicio por reducción del fluoruro con potasio, mientras que el germanio, eka-silicio de Mendeleev, se encontró en una mena de plata unos sesenta años después.

El Grupo 4A está íntimamente interrelacionado con los siete componentes de nuestra red de ideas. El carbono es el ejemplo más significativo que podemos encontrar del principio de singularidad. Con la división metal-no metal atravesando el centro del grupo, esperamos una gran variedad de propiedades, incluyendo la variación de las propiedades ácido base de los óxidos. La relación diagonal del silicio con el boro representa la menor influencia de este componente de la red de ideas. De acuerdo con el efecto del par inerte, el estado de oxidación +2 se hace el más estable hasta dominar la química del plomo. Los potenciales normales de reducción nos ayudan a cuantificar las estabilidades relativas de estos estados de oxidación.

La consideración de los hidruros acentúa la singularidad del carbono. Es el mejor concatenador de todos los elementos. Los silanos son más reactivos que los alcanos tanto por razones termoquímicas como cinéticas. La relativa inefectividad del solapamiento $p\pi$-$p\pi$ así como la introducción de interacciones $p\pi$-$d\pi$ en los compuestos de silicio juega un papel importante en su diferenciación con sus otros congéneres más ligeros.

El carácter ácido-base de los óxidos avanza desde los ácidos como los dióxidos de carbono y silicio, hasta los anfóteros óxidos de germanio y estaño, y llega hasta el casi completamente básico óxido de plomo. Los dióxidos de silicio y carbono son compuestos muy diferentes, de nuevo debido a la imposibilidad del silicio de formar enlaces $p\pi$-$p\pi$. Los óxidos también demuestran la tendencia a la estabilidad del estado de oxidación +2 en los congéneres más pesados.

La química de los haluros sirve para enfatizar tanto la singularidad del carbono como la dominancia del efecto del par inerte en el estaño y en el plomo. Los compuestos de estaño(II) y de plomo(II) son más iónicos que sus compuestos análogos con estado de oxidación +4. Los potenciales normales de reducción prueban de nuevo la estabilidad creciente del estado de oxidación +2 en el estaño y en el plomo.

Los alótropos del carbono, el grafito y el diamante tienen gran diversidad de aplicaciones. El diamante, caracterizado por enlaces simples C—C, es ex-

tremadamente duro y de alto punto de fusión. El grafito, caracterizado por electrones $p\pi$ deslocalizados, es la forma blanda y laminar del elemento. Cuando el grafito se vaporiza en un láser, se forman los denominados fullerenos. El más importante de ellos es el altamente simétrico y estable C_{60}. Otros temas de importancia práctica relativos a estos elementos incluyen el mal del estaño, el método para fechar del carbono 14 y el método del plomo isocrono. Compuestos útiles son, entre otros, los óxidos de carbono mencionados en capítulos anteriores, los carburos iónicos, covalentes e intersticiales y diferentes compuestos de plomo en pinturas y en el acumulador de plomo. El plomo es el «veneno de todas partes» y provoca una diversidad de síntomas, más severos en los niños que en los adultos.

Los enlaces de silicio-oxígeno dominan la química de los silicatos, sílice y de los aluminosilicatos. Las unidades SiO_4^{4-} se pueden unir para formar anillos, cadenas, láminas y formas tridimensionales. Asbestos es el nombre genérico de un tipo de silicatos de cadena doble que, hasta hace poco, se habían utilizado en una gran variedad de aplicaciones. La sílice se transforma en varios polimorfos incluyendo el ópticamente activo α-cuarzo. El cuarzo es también piezoeléctrico. *El vidrio soluble* y la *sílica gel* tienen una gran variedad de aplicaciones prácticas. Cuando el aluminio sustituye algunos átomos de silicio en un silicato, resulta un aluminosilicato. Estos incluyen las zeolitas y las micas.

El silicio y el germanio son semiconductores intrínsecos. Su capacidad de transmitir la corriente se describe mejor utilizando la *teoría de bandas* en la que los electrones pueden ocupar una banda de valencia o una banda de conducción. Los electrones de la banda de conducción y los huecos correspondientes en la banda de valencia se mueven en direcciones opuestas cuando se aplica una diferencia de potencial al cristal. Los semiconductores de tipo-*n* y de tipo-*p* resultan cuando el silicio o el germanio se dopan con elementos del Grupo 5A o elementos del Grupo 3A, respectivamente. Diversas uniones *pn* son la base de los transistores y han revolucionado la industria electrónica. Silicio y germanio ultrapuros se producen mediante *fusión por zonas*.

El vidrio generalmente se compone de sílice, óxido de sodio y óxido de calcio. Vidrios especializados y porcelanas se preparan añadiendo diversos componentes. Las fibras ópticas de vidrio han revolucionado la industria de las comunicaciones.

PROBLEMAS

15.1. Asumiendo que las cenizas de la madera quemada proporcionan carbono como agente reductor, escribe una ecuación para la reducción del óxido de estaño(IV) a metal que observaron nuestros antepasados.

15.2. Consulta la *Enciclopedia Biográfica de la Ciencia y la Tecnología* de Isaac Asimov y redacta brevemente cómo Wöhler demostró que no podía haber dos tipos de leyes, una para la materia inanimada y otra para la materia viva.

15.3. Entrevista a un profesor de química orgánica de tu departamento y discute las diferencias entre la química inorgánica y la orgánica. Resume brevemente tu discusión.

15.4. Scheele preparó tetrafluoruro de silicio gaseoso a partir de sílice y ácido fluorhídrico. Escribe una ecuación para este proceso.

15.5. Escribe una ecuación para la preparación del silicio de Berzelius.

15.6. Cuando decimos que Berzelius logró aislar silicio «amorfo», ¿qué significa?

15.7. ¿Por qué crees que al Ge no se le llamó germón o quizá germanión en lugar de germanio? Después de todo, el silicium se renombró como silicio siete años después de su descubrimiento.

15.8. Examina cuidadosamente la relación de los radios iónicos de los elementos del Grupo 4A. ¿Se esperaba esta relación? ¿Hay algún valor inesperado? Explica brevemente tu respuesta.

15.9. Examina cuidadosamente la relación de las electronegatividades de Pauling de los elementos del Grupo 4A. ¿Se esperaba esta relación? ¿Hay algún valor inesperado? Explica brevemente tu respuesta.

15.10. Examina cuidadosamente la relación de las energías de ionización de los elementos del Grupo 4A. ¿Se esperaba esta relación? ¿Hay algún valor inesperado? Discute brevemente tu respuesta.

15.11. Examina cuidadosamente la relación de las afinidades electrónicas de los elementos del Grupo 4A. ¿Se esperaba esta relación? ¿Hay algún valor inesperado? Discute brevemente tu respuesta.

15.12. Resume las relaciones en el carácter iónico de los hidruros de litio, berilio, boro y carbono.

15.13. Resume la relación del carácter iónico de los hidruros de los elementos del Grupo 4A.

15.14. Basándote en la lectura de la química del boro en el Capítulo 14, ¿está justificado incluir este elemento como un concatenador? Cita evidencias que demuestren tu conclusión?

15.15. Todo el que haya leído algo sobre ciencia ficción o visto el episodio de *Star Trek* «El Demonio en la Oscuridad» sobre el monstruo de Horta sabe que hay teorías de la forma de vida basada en el silicio. ¿Es realista esta posibilidad? ¿Podrían estos «silones» ser una amenaza para los humanoides? ¿Sería posible para ellos invadir la tierra? Coméntalo brevemente.

15.16. Dibuja todas las estructuras diferentes posibles para:

(*a*) Tetrasilano, Si_4H_{10}.
(*b*) Pentasilano, Si_5H_{12}.

15.17. El metano se clora con cierta dificultad, mientras que el silano reacciona violentamente con el cloro. Discute esta diferencia con los términos de la red de ideas interrelacionadas.

15.18. El metano no reacciona fácilmente con los alcoholes como el metanol ($R = CH_3$) o el etanol ($R = CH_3CH_2$), pero el silano lo hace como se muestra debajo. Comenta esta diferencia.



$$SiH_4 + 4ROH \longrightarrow Si(OR)_4 + 4H_2$$

15.19. Cuando se produce la colisión entre un monosilano y una molécula o un ion reactivo, ¿el mayor tamaño del átomo de silicio tenderá a hacer que la colisión sea más o menos efectiva comparada con la reacción entre el metano y las especies reactivas? Discute brevemente tu respuesta.

15.20. Dibuja todos los isómeros posibles del hexagermano, G_6H_{14}.

15.21. Basándote en el radio covalente expuesto en la Tabla 15.1, deduce por qué tanto los silanos como los germanos se pueden sintetizar hasta de $n = 8$ pero los estananos sólo hasta $n = 2$.

15.22. Resume la tendencia del carácter iónico de los óxidos de litio, berilio, boro y carbono.

15.23. Resume la tendencia del carácter iónico de los óxidos de los elementos del Grupo 4A.

15.24. El carbono forma un subóxido C_3O_2 (O═C═C═C═O) para el que no hay análogo de silicio. Discute algunas razones para la existencia de este compuesto exclusivo del carbono.

15.25. Resume la tendencia en la naturaleza de los tipos de enlaces que se forman en los cloruros de litio, berilio, boro y carbono.

***15.26.** Considerando la electronegatividad y la longitud de enlace frente a la fuerza de enlace, da una explicación de la mayor concatenación que presentan los haluros de silicio comparados con los hidruros de silicio.

15.27. ¿Cómo prepararías (*a*) $GeCl_2$ y $GeCl_4$, (*b*) $SnCl_2$ y $SnCl_4$? Escribe ecuaciones como parte de tu respuesta.

15.28. ¿Cómo prepararías (*a*) SnF_2 y SnF_4, (*b*) PbF_2 y PbF_4? Escribe ecuaciones como parte de tu respuesta.

15.29. Razona el hecho de que los haluros de carbono no formen estructuras díméras con puentes como lo hacen a menudo los elementos del Grupo 3A.

15.30. ¿Cuáles crees que serán más covalentes, los tetrahaluros de germanio o los dihaluros de germanio? Explica brevemente tu respuesta.

15.31. ¿Cuál será más soluble en agua, el cloruro de plomo(IV) o el cloruro de plomo(II)? Razona brevemente tu respuesta.

15.32. Escribe una ecuación ajustada que represente la reacción que se produce cuando el estaño(II) se utiliza para reducir hierro(III) a hierro(II). Determina E° e ΔG° de la reacción.

15.33. Escribe una ecuación para la posible oxidación del HCl a Cl_2 por el PbO_2. Calcula E° e ΔG° y decide si esta oxidación es posible o no. (Supón que PbO_2 se reduce a Pb^{2+}.)

15.34. El grafito es un buen conductor de la electricidad, mientras que el carbono no. Especula sobre las razones de esta diferencia. Incluye referencias a las estructuras de estos compuestos en tu respuesta.

15.35. La conductancia térmica del diamante es muy alta. ¿Supones que su conductancia eléctrica será también alta? Explica brevemente tu respuesta.

15.36. El carbono 14 no se puede utilizar para fechar objetos de más de mil años. Considera posibles razones para esta limitación.

15.37. Da por lo menos dos razones de por qué la edad de las rocas no se puede determinar por el método del carbono 14.

15.38. El uranio 238 se desintegra en plomo 206 a través de las siguientes series de emisiones α y β^-: α, 2β, 5α, β, α, 3β y α. Escribe la secuencia de las reacciones nucleares que muestren la producción de los nuevos isótopos en cada paso. ¿Cuántos isótopos del plomo se producen en la secuencia?

15.39. Refiriéndonos a la secuencia de emisiones alfa y beta que se producen en la transformación del uranio 238 a plomo 206 mencionada en el Problema 15.38, comenta por qué el descubrimiento del radio por los Curie se produjo en la ganga del uranio y no en depósitos de bario como se podría esperar por sus similitudes químicas.

15.40. En una serie de muestras de rocas de la más antigua a la más moderna, la relación $^{206}Pb/^{204}Pb$ ¿aumentará, disminuirá o permanecerá constante? Justifica brevemente tu respuesta.

15.41. ¿Por qué será que el rastro isotópico que deja el plomo de la combustión del carbón es diferente del que deja de la fusión? ¿Por qué un fundidor de plomo en Missouri produce una relación de isótopos de plomo distinta a la que obtiene un fundidor en California?

15.42. Comenta por qué el peso atómico del plomo depende del mineral del que se aísla.

15.43. Escribe una estructura de Lewis, un diagrama VSEPR y un diagrama VBT del disulfuro de carbono.

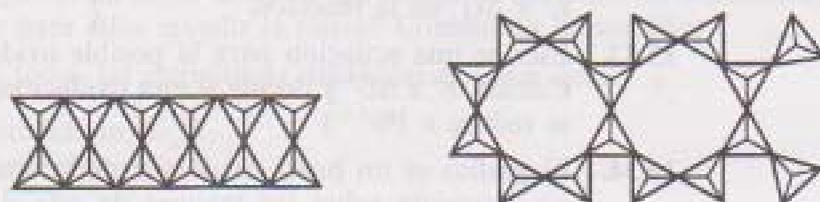
15.44. Escribe una estructura de Lewis, un diagrama VSEPR y un diagrama VBT del fosgeno, $COCl_2$.

15.45. Escribe una estructura de Lewis, un diagrama VSEPR y un diagrama VBT del cianuro de hidrógeno, HCN.

15.46. Antes de que los acumuladores de plomo se sellaran, el estado de una batería se determinaba midiendo la densidad de la solución electrolítica del ácido sulfúrico con un higrómetro. Una densidad relativamente baja ¿indicaría que la batería necesitaba cargarse o que estaba completamente cargada? Explica brevemente tu respuesta.

15.47. Calcula E° e ΔG° de la reacción global de un acumulador de plomo.

15.48. Debajo se dibujan dos silicatos de cadena doble distintos de los representados en la Figura 15.8*f*. Determina la unidad de repetición en cada uno de ellos.



15.49. Explica brevemente por qué el fosfato de aluminio, $AlPO_4$, forma estructuras de tipo cuarzo como SiO_2. (*Sugerencia*: ¿Cómo se relacionan electrónicamente el aluminio y el fósforo con el silicio?)

***15.50.** Explica brevemente por qué BeF_2 es estructuralmente similar al SiO_2.

15.51. Basándote en sus estructuras, explica brevemente por qué algunas zeolitas se denominan *tamices*. Utiliza un diccionario para buscar el significado de tamiz.

15.52. Explica brevemente la diferencia entre un semiconductor intrínseco y uno dopado.

15.53. ¿Podría ser el arseniuro de galio un compuesto semiconductor? ¿Cómo se podrían fabricar semiconductores de tipo *n* y de tipo *p* a partir de él?

15.54. ¿Por qué los cristales viejos de las ventanas son más delgados en la base que en la parte alta?

15.55. En lugar de óxido de sodio y óxido de calcio, se utilizan como componentes del vidrio corriente el carbonato de sodio y la piedra caliza. Explica brevemente por qué.

CAPITULO 16

GRUPO 5A: LOS PNICOGENOS

No muchos químicos se refieren a los elementos del Grupo 5A como pnicógenos, nombre que significa «productores de asfixia» (del griego *pnigein* «asfixiar» y *-genēs*, crear). Aunque poco habitual y no aceptado oficialmente, simplemente la existencia de un nombre para este grupo indica que regresamos a propiedades más uniformes dentro de un grupo. A pesar de ello, hay grandes diferencias entre el nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto.

Las dos primeras secciones de este capítulo recogen la historia de los descubrimientos de los elementos y la aplicación del entramado de ideas a las propiedades del grupo. La tercera sección destaca las estructuras, preparaciones, reacciones y aplicaciones de los compuestos, mostrando la gran variedad de números de oxidación del nitrógeno, desde -3 hasta $+5$. A continuación, sigue una discusión de otras reacciones y compuestos de aplicación práctica, incluyendo la fijación del nitrógeno, nitritos y nitratos, las formas alotrópicas del fósforo y la mayoría de los fosfatos. La química del neblumo[1] fotoquímico es el tema seleccionado para tratar en profundidad.

16.1. DESCUBRIMIENTO Y SEPARACION DE LOS ELEMENTOS

En la Figura 16.1 se presentan las fechas del descubrimiento de los elementos del Grupo 5A. Una comparación con la Figura 15.1 indica que los elementos del Grupo 5A, aunque no son tan antiguos como el carbono, estaño y plomo,

[1] Neblumo: palabra que resulta de la unión de niebla + humo, de forma similar a como surge la palabra inglesa *smog*, como unión de *smoke* + *fog*.

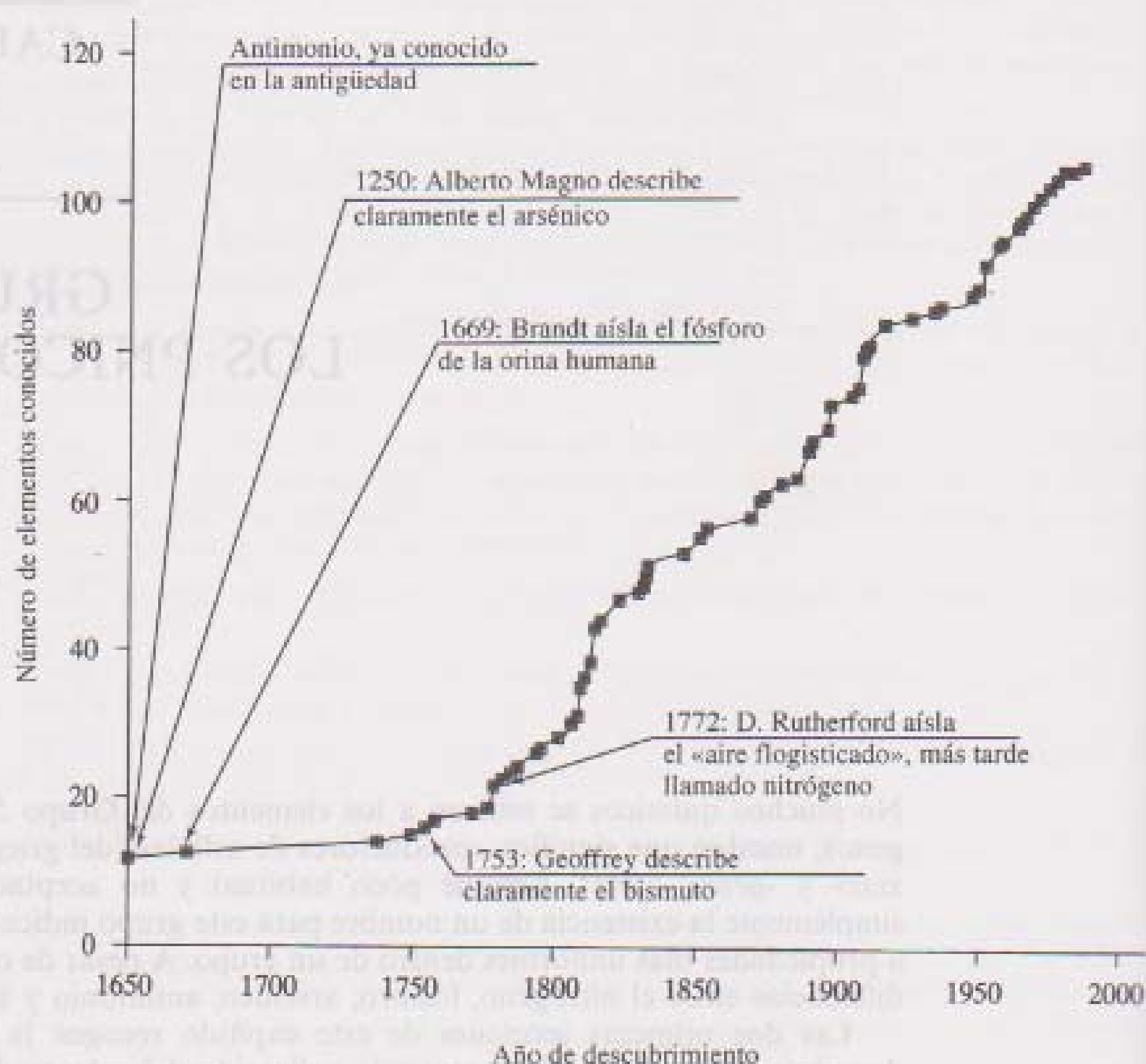


Figura 16.1. El descubrimiento de los elementos del Grupo 5A superpuestos en la gráfica del número de elementos conocidos frente al tiempo.

todos se conocieron antes de la fundación de los Estados Unidos. Tres de ellos (fósforo, arsénico y antimonio) tienen grandes conexiones con la alquimia. Los alquimistas (magos-químicos de la Edad Media) se dedicaban a la búsqueda de la piedra filosofal, que podría convertir los metales básicos en oro y el elixir de la vida que podría otorgar la inmortalidad. El antimonio fue guardado como un secreto de los alquimistas, mientras que los descubridores del arsénico y fósforo llevaron estos experimentos alquímicos a otros niveles.

Antimonio y arsénico

Incluso el nombre *antimonio* está envuelto en un halo de misterio alquímico, y como otros muchos términos, es muy probable que sea una degeneración de alguna palabra o frase árabe, para que parezca griega o latina. La palabra latina *stibium*, antiguamente utilizada para el elemento, y todavía la raíz para

muchos de sus compuestos, puede tener la misma raíz árabe (aunque desconocida). La estibinita, o la «piedra estíbica», que actualmente conocemos como sulfuro de antimonio(III), Sb_2S_3, fue utilizada por los antiguos como un cosmético para oscurecer y embellecer las cejas. Rhazes, físico y alquimista persa del siglo X, descubrió el antimonio metálico, aunque no se sabe cuándo este metal gris quebradizo se aisló por primera vez. Las aplicaciones iniciales incluían eméticos (inductores del vómito), aditivos a las campanas metálicas para comunicar un sonido intenso y en ciertas aleaciones metálicas.

El nombre *arsénico*, procede de la palabra griega *arsenikon*, que es una adaptación algo mística de la palabra persa para el «oropimente amarillo», un común sulfuro mineral del elemento. De nuevo, no está recogida la primera vez que el metal fue aislado, aunque generalmente se le atribuye el mérito de su descubrimiento a Alberto Magno o Alberto el Grande, un erudito y escéptico alquimista alemán del siglo XIII, debido a las claras descripciones realizadas en escritos fechados en 1250. Las primeras descripciones de la reducción del mineral oropimente, sulfuro de arsénico(III), a arsénico, implicaban calentarlo con cáscaras de huevo ($CaCO_3$) o cal (CaO), y a continuación con carbón vegetal.

Desde hace tiempo se conoce la naturaleza tóxica de los compuestos de arsénico, o *arsenicales*. Tanto las intoxicaciones accidentales como las provocadas, están bien documentadas desde hace siglos. Por ejemplo, algunos chinos se intoxicaron con bebidas que se habían almacenado en recipientes nuevos de estaño. Generalmente el arsénico se encuentra junto con el estaño, por lo que se deben tomar medidas apropiadas para separarlo de áquel. Durante años, relatos de asesinatos que utilizaban venenos arsenicales han sido los favoritos de los escritores de misterio. Uno de los más famosos es el de *Veneno fuerte* (1930), por Dorothy L. Sayers, en el que el asesino, que se había inmunizado progresivamente al arsénico, desvió toda sospecha administrando el arsénico en la misma dosis a su víctima y a él mismo. Con su inmunidad aumentada, el asesino no se veía afectado, ¡pero no así su víctima!

Fósforo

El descubrimiento del fósforo es una de las historias más extrañas que hemos encontrado en relatos de este tipo. En 1669, Hennig Brandt, alquimista y físico alemán, aisló el elemento. Brandt estaba buscando una sustancia capaz de convertir la plata en oro, y eligió, entre todas las cosas posibles, investigar la orina humana. La receta exigía dejar de cincuenta a sesenta cubos de orina en una bañera hasta que se pudriera. Después se hervía hasta formar una pasta y los vapores se recogían en agua, produciendo una sustancia blanca parecida a la cera, que brillaba en la oscuridad. Si se eliminaba el agua del material, éste ardía produciendo llamas. Brandt llamó a su producto, «fuego frío». Más tarde, se llamaría *fósforo*, de la palabra griega que significa «portador de luz».

La receta se adquirió secretamente, y pasó por un selecto número de capitalistas, hasta que en 1737, sesenta y ocho años después de su descubrimiento, el secreto fue vendido a la Academia Francesa de Ciencias que lo hizo

público. En 1769, Scheele y Gahn encontraron fósforo en los huesos, aunque es de remarcar que durante todo un siglo, la única vía para obtener este elemento, implicaba ¡el procesamiento de la orina humana! Al principio del siglo XIX, la fabricación de cerillas en Inglaterra creó una demanda tan elevada de fósforo, que los campos de batalla europeos fueron saqueados de restos humanos. Afortunadamente, en la actualidad se fabrica calentando una roca de fosfato con arena y carbón como se recoge en la Ecuación (16.1):



$$2Ca_3(PO_4)_2 + 10C + 6SiO_2 \longrightarrow 6CaSiO_3 + 10CO(g) + P_4(s) \quad (16.1)$$

Bismuto

Como en algunos de sus congéneres, la fecha exacta de la separación de este metal por primera vez, está envuelta en un misterio. La palabra alemana *weisse masse*, más tarde wismuth y la latinizada bisemutum, podrían derivar de la palabra «metal blanco». El bismuto es, claro está, un metal blanco cristalino con un matiz rosáceo. Parece haber jugado un papel en la revolución de alfabetización asociado con el desarrollo de la imprenta de Gutenberg alrededor de 1440. Hacia 1450, se conoció un método secreto para fabricar caracteres de imprenta a partir de una aleación de bismuto.

Durante siglos, el bismuto fue confundido con el estaño o plomo. Los alquimistas creían que el bismuto podría sufrir una transformación que terminaría en plata. Así pues, cuando los mineros dieron por casualidad con el bismuto, se lamentaron «Ay de mí, hemos llegado demasiado pronto». Hacia 1753, Claude-François Geoffrey, realizó una investigación del bismuto tan exhaustiva, que frecuentemente consta como su descubridor.

Las primitivas aplicaciones del bismuto incluían su adición al estaño para aumentar su dureza y brillo. También se añadió a campanas metálicas de estaño y bronce para producir un sonido profundo y sonoro cuando se golpearan. Las aleaciones con un contenido apreciable de bismuto funden a bajas temperaturas y en la actualidad se utilizan en dispositivos de seguridad para la detección de fuegos, en sistemas de lluvia artificial, así como en fusibles y válvulas. Una cucharilla hecha de metal de Wood (50 por 100 bismuto, 25 por 100 plomo, 12,5 por 100 estaño y 12,4 por 100 de cadmio) funde en una taza de café. (¡Decididamente, beber este brebaje después sería desaconsejable!)

Nitrógeno

Como algunos otros elementos que ya hemos discutido, los compuestos de nitrógeno eran conocidos mucho antes de que el elemento fuera aislado. Las sales de amonio, como por ejemplo la sal amónica (cloruro amónico), estaban bien caracterizadas desde el siglo V a.C., mientras que el aguafuerte (ácido nítrico) fue descrita en el siglo XIII y a finales del siglo XVI era muy solicitada para la separación de plata y oro. Durante mucho tiempo, el salitre, o nitro (nitrato de potasio) y el salitre de Chile (nitrato de sodio) han sido muy apreciados como fertilizantes y para su utilización en la fabricación de pólvora.

En 1771, Daniel Rutherford, trabajando bajo la dirección del químico escocés Joseph Black, anunció la separación de un gas o «aire» que quedaba después de que sustancias carbonosas (que contienen carbono) se quemaran en él y el dióxido de carbono (que Black llamó «aire fijo») se eliminara. Recordemos de las discusiones anteriores (Capítulo 11, págs. 318-319) que en los días previos al trabajo definitivo de Lavoisier, todos los sucesos de lo que llamamos combustión fueron expresados en términos de flogisto. Por ello, Rutherford llamó a su producto «aire flogístico». Otros tres flogistas, Karl Scheele y Joseph Priestley, los descubridores del «aire deflogisticado» (oxígeno) y Henry Cavendish, el descubridor del hidrógeno, también obtuvieron, independientemente, la misma sustancia. Lavoisier, propuso el nombre «azote» que significaba «sin vida», pero pocos años después se aceptó el nombre de *nitrógeno* («productor de nitron»), cuando se encontró que este elemento era un componente del ácido nítrico y nitratos. El nitrógeno se obtiene todavía por licuefación y destilación fraccionada del aire común. Es el elemento conocido más abundante sin combinar; ¡la atmósfera contiene cuatro trillones de toneladas de nitrógeno!

16.2. PROPIEDADES FUNDAMENTALES Y LA RED DE IDEAS.

La Figura 16.2 muestra a los elementos del Grupo 5A superpuestos en la red de ideas, aunque esta representación es sólo una ligera modificación de la Figura 12.6, realizada cuando la red acababa de completarse. Por tanto, los pnicógenos están intimamente ligados a nuestra organización del conjunto de ideas interrelacionadas.

La Tabla 16.1 recoge las propiedades del grupo que varían tal y como habíamos esperado. Curiosamente, el bismuto 209 es el isótopo estable más pesado de cualquier elemento.

El principio de singularidad

El nitrógeno, primer gas que encontramos en nuestra inspección del grupo, es, como se esperaba, singular, aunque está más relacionado con sus congéneres que el carbono con los de su grupo. Por ejemplo, el nitrógeno no es mucho mejor concatenador que el fósforo, a diferencia de lo que ocurre con el carbono cuando se compara con el silicio. Los enlaces sencillos nitrógeno-nitrógeno son considerablemente más débiles que los enlaces carbono-carbono, hecho que se atribuye a las repulsiones entre los pares de electrones no compartidos presentes en los pequeños átomos de nitrógeno adyacentes. Por otra parte, a diferencia del fósforo, presenta en muchos ejemplos una gran variedad de números de oxidación, variando desde -3 hasta $+5$ (tema de la Sección 16.3), una gran facilidad para formar enlaces $p\pi$ y no dispone de orbitales $3d$.

La elevada facilidad del nitrógeno para formar enlaces $p\pi$ es obvia, dada la especial estabilidad de la molécula diatómica, N_2. La alta energía asociada con el triple enlace es la responsable de: 1) que el nitrógeno molecular

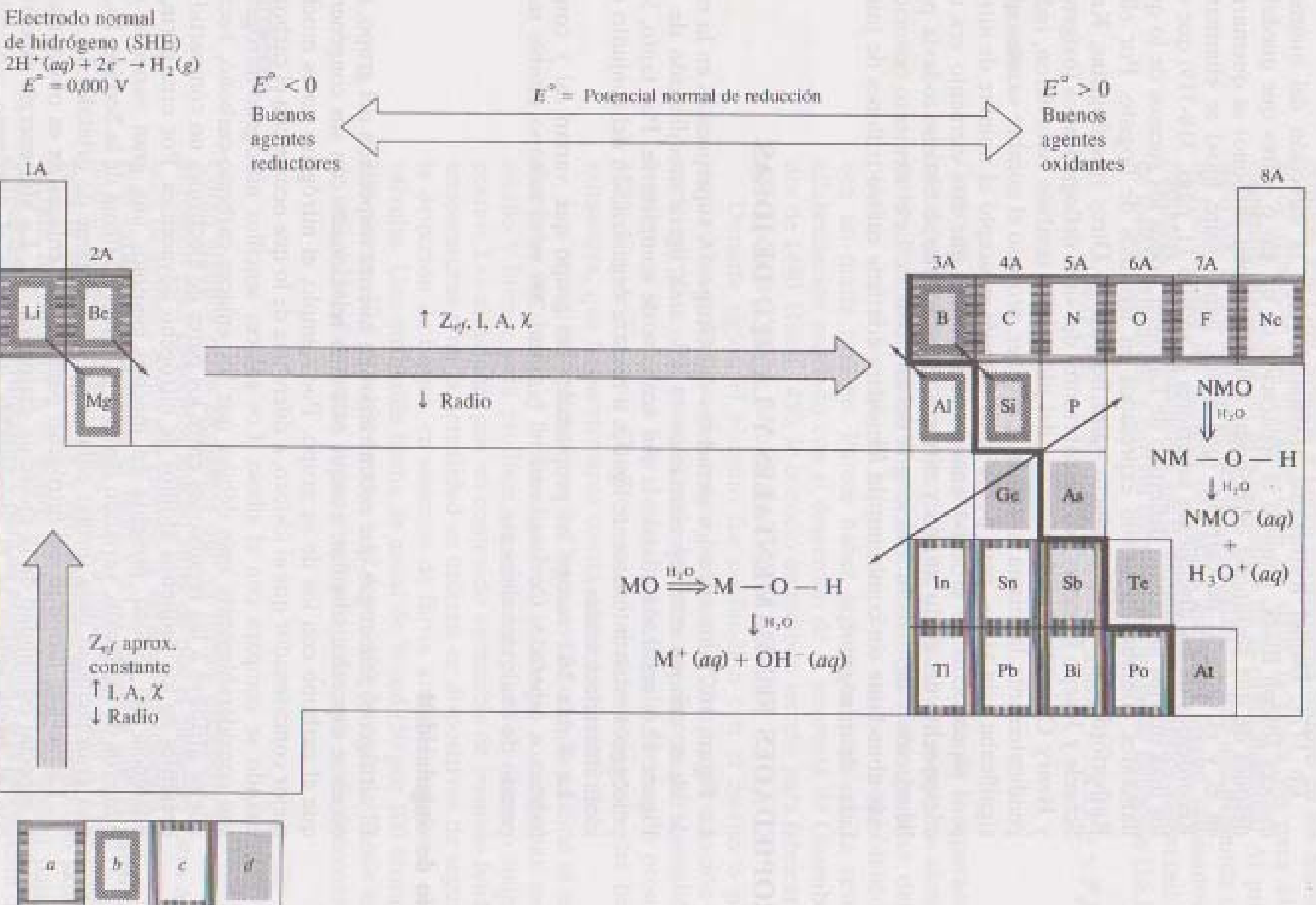


Figura 16.2. Elementos del Grupo 5A superpuestos en la red de ideas interrelacionadas incluyendo las tendencias en las propiedades periódicas, el carácter ácido-base de los óxidos metálicos y no metálicos, y las tendencias en los potenciales normales de reducción, (*a*) el principio de singularidad, (*b*) el efecto diagonal, (*c*) el efecto del par inerte, y (*d*) la división metal-no metal.

Tabla 16.1. Las propiedades fundamentales de los elementos del Grupo 5A

	Nitrógeno	**Fósforo**	**Arsénico**	**Antimonio**	**Bismuto**
Símbolo	N	P	As	Sb	Bi
Número atómico	7	15	33	51	83
Isótopos naturales, A/% abundancia	^{14}N/99,63 ^{15}N/0,37	^{31}P/100	^{75}As/100	^{121}Sb/57,25 ^{123}Sb/42,75	^{209}Bi/100
Número total de isótopos	7	7	13	22	18
Peso atómico	14,01	30,97	74,92	121,8	209,0
Electrones de valencia	$2s^22p^2$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Punto de fusión/punto ebullición °C	−210/−196	44/280[a]	814/sublima	631/1.380	271/1.560
Densidad, g/cm³	1,25 (g/litro)	1,83[a]	5,73[b]	6,69	9,75
Radio atómico (metálico) Å	—	—	—	1,61	1,82
Radio iónico, Shannon-Prewitt, Å(N.C.)	0,27(6)	0,52(6)	(+5)0,60(6) (+3)0,72(6)	(+5)0,74(6) (+3)0,94(5)	(+5)0,90(6) (+3)1,17(6)
Radio covalente, Å	0,75	1,06	1,20	1,40	1,46
χ Pauling	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Densidad de carga (carga/radio iónico), unidad de carga/Å	18	9,6	(+5)8,3 (+3)4,2	(+5)6,8 (+3)3,2	(+5)5,6 (+3)2,6
E°,[c] V	+0,25	−1,49	−0,68	−0,57	−0,45
Estados de oxidación	−3 a +5	−3, +3, +4, +5	+3, +5	+3, +5	+3, +5
Energía de ionización kJ/mol	1.400	1.012	947	834	703
Afinidad electrónica, kJ/mol	0	−74	−77	−101	−100
Descubierto por/fecha	Rutherford 1772	Brandt 1669	Alberto 1250	Antigüedad	Geoffrey 1753
prc[d] O_2	NO NO_2	P_4O_6 P_4O_{10}	As_4O_6	Sb_2O_5	Bi_2O_3
Carácter ácido-base del óxido	Acido	Acido	Acido	Anfótero	Base
prc N_2		Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
prc halógenos	NX_3	PX_3, PX_5	AsX_3, AsF_5, $AsCl_5$	SbX_3, SbF_5, $SbCl_5$	BiX_3, BiF_5
prc hidrógeno	NH_3	PH_3	—	—	
Estructura cristalina	—	Cúbica[a]	Romboédrica	Romboédrica	Romboédrica

[a] Para el fósforo blanco.
[b] Para el arsénico gris.
[c] $NO_3^- \rightarrow N_2$; $EO_4^{3-} \rightarrow E$, E = P, As; $Sb(OH)_6^- \rightarrow Sb$; $Bi_2O_3 \rightarrow Bi$ (en solución básica).
[d] prc = producto de reacción con.

constituya cerca del 80 por 100 de la atmósfera; 2) la dificultad en la «fijación» del nitrógeno, es decir, convertir el nitrógeno molecular en otros compuestos de nitrógeno (véase la página 517), y 3), las reacciones tan exotérmicas, y a menudo explosivas, que tienen lugar cuando el N_2 es un producto de la reacción (véase la página 518). La facilidad para formar enlaces $p\pi$ da lugar a una gran variedad de compuestos de nitrógeno que no tienen análogos entre los congéneres más pesados del Grupo 5A. Estos incluyen: 1) cadenas enlazadas que implican enlaces sencillos y dobles alternadamente, como por ejemplo PhN=N— NPh—N=N—NPh—N=NPh (donde Ph = $C_6H_5^-$); 2) una enorme variedad de compuestos de oxígeno (óxidos, oxoácidos y los correspondientes oxoaniones) que implican enlaces N=O; 3) ácido cianhídrico, H—C≡N y los correspondientes cianuros, C≡N⁻; 4) ácido tiocianhídrico, H—S—C≡N, y los correspondientes tiocianatos, y 5) una variedad de nitruros de azufre y fósforo que contienen enlaces dobles con el nitrógeno.

Por el contrario, la química del fósforo y los congéneres más pesados, está determinada por enlaces sencillos elemento-elemento (E—E) y, particularmente en el caso del fósforo, la disponibilidad de los orbitales *d* para formar enlaces dobles *pπ-dπ* con una gran variedad de otros átomos como el oxígeno, nitrógeno y azufre. La participación del orbital *d* conduce a octetes expandidos como los que se encuentran en compuestos tales como PF_5, $SbCl_5$, $X_3P{=}O$ (donde X = F, Cl, Br, I), los oxoácidos y oxoaniones de fósforo y una clase de compuestos llamados los fosfacenos. Estos últimos, antes llamados *fosfonitrilos*, contienen átomos de N y P en la misma molécula.

Los *fosfacenos* son compuestos de nitrógeno-fósforo cíclicos o en cadena, de fórmula general $[NPR_2]_n$, donde R = F, Cl, Br, OH y una gran variedad de grupos orgánicos. Los fosfacenos cíclicos mejor conocidos son los trímeros y tetrámeros recogidos en la Figura 16.3*a* y *b*. Estas moléculas se representan con enlaces P—N sencillos y dobles (*pπ-dπ*) alternados, aunque todas las distancias P—N son del orden de 1,5 Å, menores que los enlaces P—N y mayores que los enlaces P=N. Los átomos de nitrógeno presentan hibridación sp^2, con el tercer orbital *p* no hibridado formando los enlaces dobles. Por otra parte, los átomos de fósforo presentan hibridación sp^3, con un orbital 3*d* formando los dobles enlaces. También se conocen cadenas poliméricas lineales, como se muestra en la Figura 16.3*c*. Estos polímeros inorgánicos, con una gran variedad de sustituyentes que en algunos casos proporcionan un entrecruzamiento que recuerda al del caucho, están siendo empleados cada vez más, en una gran variedad de fibras, cauchos, vidrios e incluso en suturas biodegradables.

Otros componentes de la red de ideas

El efecto del par inerte continua siendo aplicable. Mientras que fósforo, arsénico y antimonio muestran el predominio de los números de oxidación +3 y +5 en diversos grados, la química del bismuto está dominada por el número de oxidación +3.

Aunque la línea metal-no metal se desplaza a una posición más baja en cada grupo sucesivo, aquí todavía es importante. No obstante, este grupo está dominado por los no metales nitrógeno y fósforo, y el único metal real es el bismuto. Las propiedades ácido-base de los óxidos, reflejan la colocación de la línea metal-no metal, siendo ácidos los óxidos de nitrógeno y fósforo, anfóteros los de arsénico y antimonio y, de nuevo, sólo básico el de bismuto.

Las tendencias en los potenciales normales de reducción a lo largo de un período indicarían que estos elementos y sus compuestos son mejores agentes oxidantes que los que ya hemos estudiado, pero nuestras discusiones de cada uno de los compuestos individuales nos mostrarán una gran diversidad de propiedades redox.

Hidruros

La diferencia entre el nitrógeno y el fósforo, está acertadamente representada en sus hidruros más simples, el amoníaco (NH_3) y la fosfina (PH_3). El amoníaco es el hidruro covalente con la forma piramidal clásica. Ya hemos discutido en

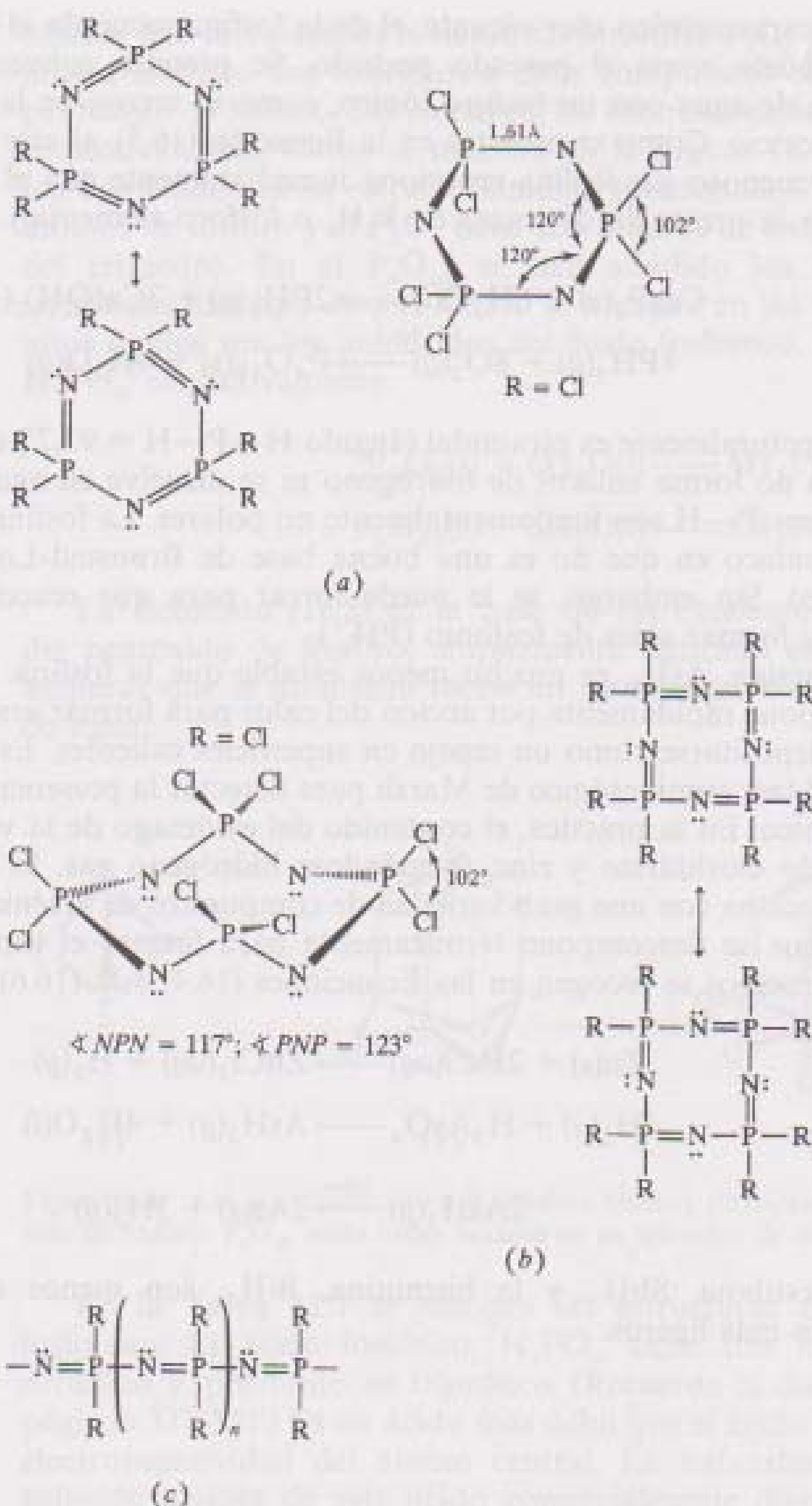


Figura 16.3. Estructura de (*a*) ciclotrifosfacenos, (*b*) ciclotetrafosfacenos y (*c*) fosfacenos poliméricos lineales.

varias secciones de este libro, su capacidad para formar enlaces de hidrógeno (Capítulo 11, pág. 326), formar complejos (Capítulo 2), disolverse en agua (Figura 11.7), etc.

Mientras que todos estamos familizarizados con el amoníaco y reconoce-

mos su característico olor picante, el de la fosfina recuerda al del pescado. De hecho, huele como el pescado podrido. Se prepara convenientemente por reacción de agua con un fosfuro iónico, como se recoge en la Ecuación (16.2) para el calcio. Como se muestra en la Ecuación (16.3), al aire libre, el mortalmente venenoso gas fosfina reacciona inmediatamente con el oxígeno (y arde debido a la presencia de trazas de P_2H_4 o fósforo elemental).



$$Ca_3P_2(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 2PH_3(g) + 3Ca(OH)_2(s) \qquad (16.2)$$



$$4PH_3(g) + 8O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s) + 6H_2O(g) \qquad (16.3)$$

Estructuralmente es piramidal (ángulo H—P—H = 93,7°) como el amoníaco, pero no forma enlaces de hidrógeno ni se disuelve en agua, debido a que los enlaces P—H son fundamentalmente no polares. La fosfina también difiere del amoníaco en que no es una buena base de Brønsted-Lowry (aceptor de protones). Sin embargo, se le puede forzar para que reaccione con ácidos fuertes y formar sales de fosfonio (PH_4^+).

La arsina, AsH_3, es mucho menos estable que la fosfina. Por ejemplo, se descompone rápidamente por acción del calor para formar arsénico metal, que puede depositarse como un espejo en superficies calientes. Esta es la base del habitual test criminológico de Marsh para detectar la presencia de compuestos de arsénico. En la práctica, el contenido del estómago de la víctima se mezcla con ácido clorhídrico y zinc, formándose hidrógeno gas. El hidrógeno, a su vez, reacciona con una gran variedad de compuestos de arsénico para producir arsina que se descompone térmicamente para formar el espejo de arsénico. Estos procesos se recogen en las Ecuaciones (16.4) a la (16.6):



$$Zn(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g) \qquad (16.4)$$



$$4H_2(g) + H_3AsO_4 \longrightarrow AsH_3(g) + 4H_2O(l) \qquad (16.5)$$



$$2AsH_3(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2As(s) + 3H_2(g) \qquad (16.6)$$

La estibina, SbH_3, y la bismutina, BiH_3, son menos estables que sus análogos más ligeros.

Oxidos y oxoácidos

Existen una diversidad de óxidos de nitrógeno en los cuales el número de oxidación del nitrógeno varía desde +1 hasta +5. Estos óxidos y sus correspondientes oxoácidos, incluyendo el ácido nítrico, electrólito fuerte, serán tratados con detalle en la próxima sección. Se caracterizan por una variedad de enlaces N—O sencillos y dobles que implican interacciones $p\pi$-$p\pi$ localizadas y deslocalizadas.

Los óxidos de fosforo y los correspondientes ácidos son sólo ligeramente ácidos. Se conocen los óxidos de fósforo(III) y (V). Normalmente, deberíamos

esperar que estos óxidos tuvieran las fórmulas P_2O_3 y P_2O_5 y, verdaderamente, muy a menudo nos referimos a estos compuestos como trióxido de fósforo y pentóxido de fósforo. Sin embargo, las fórmulas moleculares son P_4O_6 y P_4O_{10}, respectivamente. Como se muestra en la Figura 16.4, el fósforo blanco, P_4, y los dos óxidos están estructuralmente relacionados. El P_4 es un tetraedro de átomos de fósforo y el P_4O_6 tiene seis átomos de oxígeno puente en las aristas del tetraedro. En el P_4O_{10}, se han añadido los cuatro enlaces PC═CO terminales (del tipo *dπ-pπ*). Como se muestra en las Ecuaciones (16.7) y (16.8), estos óxidos son los anhídridos del ácido fosforoso, H_3PO_3, y ácido fosfórico, H_3PO_4, respectivamente.



$$P_4O_6(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_3 \quad (16.7)$$



$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_4 \quad (16.8)$$

La Ecuación (16.8) es la base de las excelentes propiedades desecantes del pentóxido de fósforo, ampliamente utilizado en las cajas y bolsas para asegurar que la atmósfera inerte en las mismas esté libre de pequeñas trazas de agua.

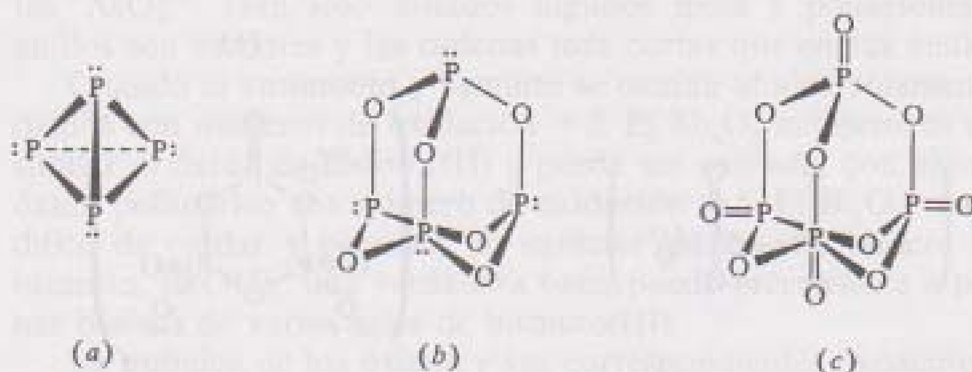
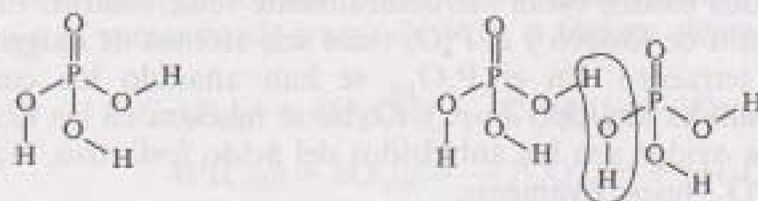


Figura 16.4. Las estructuras de (*a*) P_4 (fósforo blanco), (*b*) trióxido de fósforo, P_4O_6 y (*c*) pentóxido de fósforo, P_4O_{10}, están todas basadas en un tetraedro de átomos de fósforo.

En la Tabla 11.7 se recogen las estructuras de los ácidos fosfórico y fosforoso. El ácido fosfórico, H_3PO_4, tiene tres átomos de hidrógeno hidroxílico y, por tanto, es triprótico. (Recuerda la discusión en el Capítulo 11, páginas 337-341.) Es un ácido más débil que el ácido nítrico debido a la menor electronegatividad del átomo central. La naturaleza siruposa, densa, de la solución acuosa de este ácido comercialmente disponible al 85 por 100, es debida a los enlaces de hidrógeno entre las moléculas del ácido.

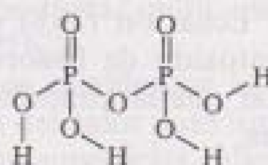
El oxoanión correspondiente al ácido fosfórico, es el fosfato, PO_4^{3-} (a veces denominado anión ortofosfato), con una química similar a la ya discutida para el borato (Capítulo 14, pág. 430) y el silicato (Capítulo 15, pág. 474). Como podrías deducir de la experiencia adquirida en capítulos anteriores, dos o más moléculas de ácido fosfórico pueden unirse, como se muestra en la Figura 16.5, y liberar una o más moléculas de agua y formar varios ácidos cíclicos o en cadena y sus correspondientes aniones fosfato. A menudo, nos referimos a

estos metafosfatos como fosfatos condensados. Tanto los ácidos como los aniones han sido utilizados en una variedad de aplicaciones, algunas de las cuales se detallan en la Sección 16.4.

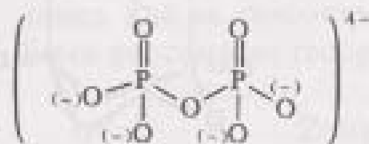


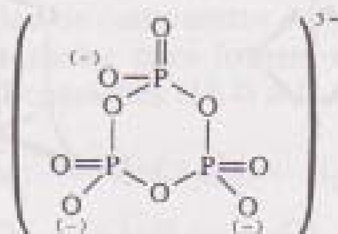
(*a*)



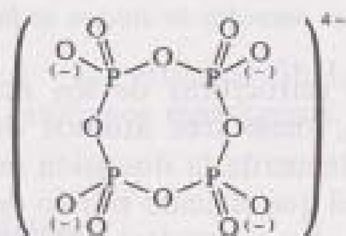


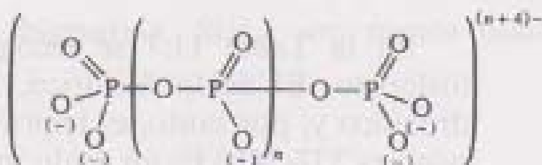
(*b*)





(*c*) (*d*)





(*e*) (*f*)

Figura 16.5. Acidos fosfóricos y fosfatos: (*a*) ácido fosfórico, H_3PO_4; (*b*) dos moléculas de ácido fosfórico liberan una molécula de agua para formar ácido pirofosfórico, $H_4P_2O_7$; (*c*) pirofosfato; (*d*) triciclofosfato; (*e*) tetraciclofosfato; (*f*) polifosfato.

El ácido fosforoso, H_3PO_3, tiene sólo dos protones hidroxílicos y, por tanto, es diprótico. El tercer átomo de hidrógeno está unido directamente al átomo de fósforo y no es un protón ácido. (Dado que el hidrógeno y fósforo

tienen electronegatividades iguales a 2,1, el enlace P—H no es polar, luego no es susceptible de un ataque por la molécula de agua polar y, por tanto, no es ionizable.) Como se muestra en la Figura 16.6, y al igual que en los fosfatos, hay una gran variedad de fosfitos condensados.

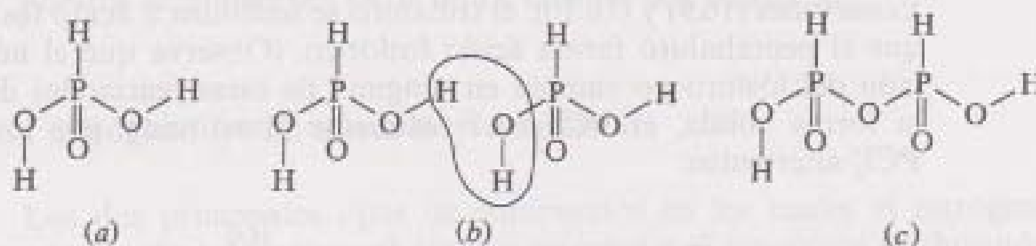


Figura 16.6. (*a*) Acido fosforoso, H_3PO_3, (*b*) dos moléculas de ácido fosforoso liberan una molécula de agua para formar (*c*) ácido pirofosforoso, $H_4P_2O_5$.

Los óxidos ácidos de arsénico y los correspondientes oxoácidos son completamente similares a los anteriores compuestos de fósforo. El As_4 (arsénico gris) y As_4O_6 tienen estructuras como sus análogos de fósforo, aunque el óxido de arsénico(V) es polimérico. Se conocen el ácido arsenioso, H_3AsO_3, y el ácido arsénico, H_3AsO_4, así como los correspondientes arsenitos, AsO_3^{3-}, y arseniatos, AsO_4^{3-}. Han sido aislados algunos meta y poliarseniatos, aunque los anillos son menores y las cadenas más cortas que en sus análogos de fósforo.

Cuando el antimonio y bismuto se oxidan al aire, solamente se forman los óxidos con números de oxidación +3. El Sb_4O_6 anfótero, es estructuralmente similar al óxido de fósforo(III) y puede ser oxidado, con alguna dificultad, al óxido polimérico con número de oxidación +5. El Bi_2O_3, más iónico, es muy difícil de oxidar y presenta un carácter claramente básico. El hidróxido de bismuto, $Bi(OH)_3$, una verdadera base, puede precipitarse a partir de soluciones básicas de varias sales de bismuto(III).

La química de los óxidos y sus correspondientes oxoácidos (en el caso del bismuto, el correspondiente hidróxido) demuestran que: 1) la estabilidad del número de oxidación +5, y 2) la acidez de los óxidos disminuye regularmente al descender en el grupo.

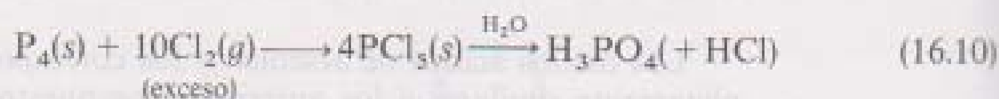
Haluros

Se conocen un enorme número de haluros del Grupo 5A, pero sólo unos pocos se pueden detallar aquí. Como se esperaba, el nitrógeno forma solamente trihaluros piramidales, ya que no presenta orbitales *d* disponibles para ampliar el octete. El más estable es el fluoruro de nitrógeno gaseoso. Se prepara haciendo reaccionar el amoníaco con flúor en presencia de cobre como catalizador. El cloruro, bromuro y yoduro son conocidos explosivos. El triyoduro de nitrógeno, que se obtiene como un aducto de amoníaco de fórmula $NI_3.NH_3$, es muy sensible a los golpes, y explota dando lugar a vapores púrpuras de yodo.

El fósforo forma, con los cuatro halógenos, tanto trihaluros piramidales como pentahaluros con forma de bipirámide trigonal. Tomando los cloruros como ejemplo, la reacción del fósforo blanco, P_4, con una cantidad limitada de cloro gas, da lugar a un líquido incoloro, PCl_3, mientras que en exceso de cloro, se forma un sólido blanco-grisáceo, PCl_5. Como se muestra en las Ecuaciones (16.9) y (16.10), el trihaluro se hidroliza a ácido fosforoso, mientras que el pentahaluro forma ácido fosfórico. (Observa que el número de oxidación del fósforo no cambia en ninguna de estas reacciones de hidrólisis.) En la forma sólida, el PCl_5 está realmente constituido por los iones PCl_4^+ y PCl_6^- alternados:



$$P_4(s) + \underset{\text{(limitado)}}{6Cl_2(g)} \longrightarrow 4PCl_3(l) \xrightarrow{H_2O} H_3PO_3(+HCl) \qquad (16.9)$$



$$P_4(s) + \underset{\text{(exceso)}}{10Cl_2(g)} \longrightarrow 4PCl_5(s) \xrightarrow{H_2O} H_3PO_4(+HCl) \qquad (16.10)$$

El hecho de que los dieciséis compuestos EX_3 (E = P, As, Sb, Bi; X = F, Cl, Br, I) se formen, pero sólo el fósforo forme pentahaluros con los cuatro halógenos, muestra la disminución de la estabilidad del número de oxidación +5. El arsénico y antimonio forman solamente el pentafluoruro y pentacloruro, mientras que el bismuto sólo forma el pentafluoruro. De los pentafluoruros de los tres pnicógenos inferiores, solamente el AsF_5 es una bipirámide trigonal. El SbF_5 y BiF_5 son polímeros constituidos por octaedros EF_6 unidos por átomos de flúor puente.

Los trihaluros más pesados de fósforo (PX_3, X = Cl, Br, I) se preparan por halogenación directa. Por otra parte, el trifluoruro se sintetiza mejor tratando el tricloruro con un fluoruro iónico, como por ejemplo CaF_2 o ZnF_2. Los trifluoruros de arsénico, antimonio y bismuto se preparan añadiendo fluoruro de hidrógeno a los óxidos. (Si se utiliza el flúor gas, se forma el pentafluoruro.) Los otros trihaluros de arsénico y antimonio se pueden obtener por halogenación directa de cualquiera de los elementos o de los trióxidos, mientras que los trihaluros de bismuto se obtienen mejor por la acción de una solución acuosa de los haluros de hidrógeno sobre el Bi_2O_3.

16.3. UN ESTUDIO DE LOS ESTADOS DE OXIDACION DEL NITROGENO

El nitrógeno puede adoptar cada uno de los nueve estados de oxidación desde −3 hasta +5. De hecho, es esta variedad la que le hace ser singular dentro de su grupo. El fósforo posee el mismo intervalo, aunque los de mayor importancia son −3, 0, +3, +4 y +5. El arsénico y antimonio se limitan a los números de oxidación −3, 0, +3 y +5, mientras que el bismuto sólo puede adoptar los números de oxidación 0, +3 y +5.

Para organizar y simplificar este estudio, la descripción de algunos de los principales compuestos se discutirá acompañada de una *ficha del compuesto*.

En cada ficha se incluirá: 1) nombres comunes; 2) una descripción física; 3) las fórmulas moleculares y estructurales (con ángulos y distancias de enlace); 4) algunas observaciones sobre la historia y/o aplicación del compuesto; 5) ecuaciones representando método(s) de obtención más habituales, y 6) ecuaciones representando las reacciones más importantes. En la descripción de los compuestos se ampliarán estos datos cuando sea necesario.

Compuestos con nitrógeno (−3): nitruros y amoníaco

Los dos principales tipos de compuestos en los cuales el nitrógeno tiene el número de oxidación −3 son los nitruros y el amoníaco (incluyendo las sales de amonio). Los nitruros pueden ser divididos en iónicos, covalentes e intersticiales, de la misma forma que pronto veremos para los hidruros, óxidos y carburos. Sólo hay unos cuantos nitruros iónicos, siendo los más importantes los de litio, los de los metales alcalinotérreos y los de zinc. Se preparan por reacción directa de los elementos y, como se muestra en la Ecuación (16.11), rápidamente se hidrolizan a amoníaco. Observa que el ion N^{3-} actúa como una base de Brønsted-Lowry en esta reacción.



$$N^{3-}(aq) + 3H_2O(l) \longrightarrow NH_3(aq) + 3OH^-(aq) \qquad (16.11)$$

Los nitruros covalentes más importantes son los de boro, azufre y fósforo. En la sección anterior se dieron algunas indicaciones sobre la naturaleza de los nitruros de fósforo (fosfacenos). Los nitruros de boro tienen fórmulas bastante similares aunque implican enlaces B—N del tipo $p\pi$-$p\pi$ en lugar del $d\pi$-$p\pi$ que existe en los enlaces P—N. La Figura 16.7 muestra la borazina, a veces conocida como *benceno inorgánico*. Fíjate que para describir esta molécula utilizando los conceptos de la teoría del enlace de valencia son necesarias dos estructuras resonantes. Experimentalmente se observa que todos los enlaces B—N tienen la misma longitud de enlace, intermedia entre las típicas de enlace sencillo y doble. En el próximo capítulo se discutirán los nitruros de azufre.

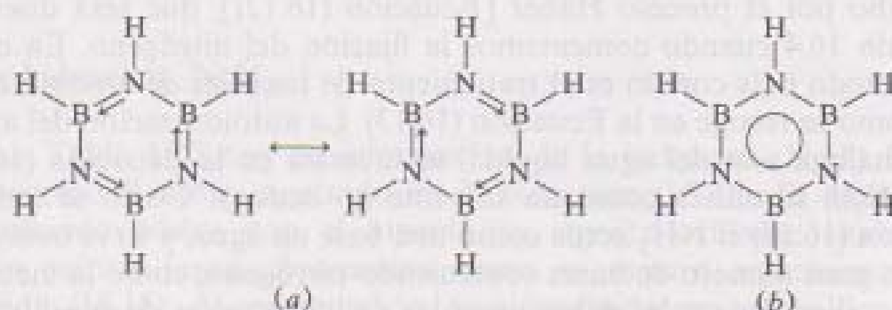


Figura 16.7. (*a*) Las dos estructuras resonantes de la borazina, $B_3N_3H_6$, a veces conocida como benceno inorgánico. (*b*) Híbrido de resonancia de la borazina. El círculo indica que los seis enlaces B—N son equivalentes.

A menudo, los metales de transición forman nitruros intersticiales no estequiométricos en los cuales los átomos de nitrógeno ocupan los huecos de las redes del empaquetamiento compacto del metal.

La Tabla 16.2 muestra una ficha del compuesto amoníaco, NH_3. Es un hidruro molecular piramidal. Es capaz de formar enlaces de hidrógeno fuertes consigo mismo y otras moléculas, fundamentalmente agua. Para romper los enlaces de hidrógeno del amoníaco líquido se necesita mucho calor, y esto da como resultado un alto calor de vaporización. De acuerdo con ésto, y aunque el amoníaco tiene un punto de ebullición de sólo −33,3 °C, se evapora muy lentamente, y puede ser manejado fácilmente en un termo Dewar o similar.

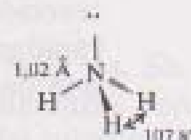
Tabla 16.2. Ficha del compuesto NH_3
Número de oxidación del nitrógeno = −3

Nombre: Amoníaco

Descripción física: Gas incoloro con olor picante; base débil en solución acuosa

Datos sobre su historia/aplicación: Aislado por primera vez en 1774 por Priestley; en la actualidad se prepara comercialmente por el proceso Haber; utilizado como fertilizante y para obtener nitratos

Estructura molecular



Obtenciones:



$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow[\text{altas } T \text{ y } P]{\text{hierro}} 2NH_3(g) \quad \text{(proceso Haber)} \tag{16.12}$$

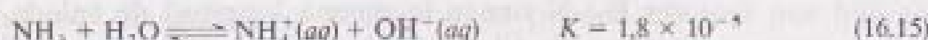


$$NH_4Cl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l) + NH_3(g) \tag{16.13}$$

Reacciones:



$$2NH_3(l) \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^- \qquad K = 1 \times 10^{-33} \tag{16.14}$$

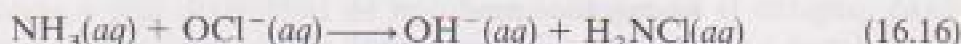


$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K = 1,8 \times 10^{-5} \tag{16.15}$$

La preparación comercial del amoníaco en grandes cantidades se lleva a cabo por el proceso Haber [Ecuación (16.12)], que será discutido en la Sección 16.4 cuando comentemos la fijación del nitrógeno. En el laboratorio, el método más común es el tratamiento de las sales de amonio con bases fuertes como se recoge en la Ecuación (16.13). La autoionización del amoníaco líquido (análoga a la del agua líquida) se muestra en la Ecuación (16.14). A veces, el $NH_3(l)$ se utiliza como un solvente no acuoso. Como se indica en la Ecuación (16.15) el NH_3 actúa como una base en agua, y sirve como prototipo para un gran número de bases conteniendo nitrógeno, como la metilamina, piridina y anilina, las cuales debes recordar de los estudios de equilibrio ácido-base de los cursos anteriores.

El amoníaco doméstico está compuesto por NH_3 acuoso, aproximadamente 2M, y un detergente. *Nunca* debe mezclarse con lejía doméstica (que

contiene hipocloritos, OCl^-) ya que se generan, como se recoge en la Ecuación (16.16) cloroaminas extremadamente tóxicas y explosivas:



$$NH_3(aq) + OCl^-(aq) \longrightarrow OH^-(aq) + H_2NCl(aq) \qquad (16.16)$$

Existe un gran número de sales de amonio que contienen el catión tetraédrico NH_4^+. El radio termoquímico efectivo del catión amonio es 1,37 Å (ver la Tabla 8.7 y la discusión que la acompaña), lo que hace que sea casi tan grande como los iones potasio (1,52 Å) y rubidio (1,66 Å) y, por tanto, los compuestos de amonio se parecen mucho a las sales de estos iones, tanto en solución como en su estructura. Sin embargo, una diferencia es que las sales de amonio en solución acuosa son ácidas, o, para utilizar la antigua expresión, se hidrolizan, como se muestra en la Ecuación (16.17)



$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq) \qquad (16.17)$$

$$K = \frac{K_w}{K_b \text{ del } NH_3} = \frac{10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

Otra característica que distingue a las sales de amonio es la forma en que se descomponen térmicamente. Por ejemplo, el cloruro de amonio se descompone, aproximadamente a 300 °C, en amoníaco y cloruro de hidrógeno gaseosos, como se indica en la Ecuación (16.18):



$$NH_4Cl(s) \xrightarrow{\text{calor}} NH_3(g) + HCl(g) \qquad (16.18)$$

Si el anión es un buen agente oxidante, la descomposición térmica puede estar acompañada de la oxidación del amoníaco a óxido de dinitrógeno o a nitrógeno elemental, como se recoge en las Ecuaciones (16.19) y (16.20). La Ecuación (16.20) es la base de la conocida demostración del volcán del dicromato amónico.



$$NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g) \qquad (16.19)$$



$$(NH_4)_2Cr_2O_7(s) \longrightarrow N_2(g) + 4H_2O(g) + Cr_2O_3(s) \qquad (16.20)$$

Nitrógeno (−2): hidracina, N_2H_4

La Tabla 16.3 nos da información de la hidracina, N_2H_4. Se obtiene por el proceso Raschig mostrado en la Ecuación (16.21). El amoníaco se trata en solución básica con el hipoclorito, agente oxidante suave, para producir en primer lugar, cloroamina como se mostró anteriormente en la Ecuación (16.16). A continuación, la cloroamina reacciona con el amoníaco en exceso para formar hidracina. La hidracina se parece al amoníaco en su estructura, su capacidad para formar enlaces de hidrógeno y en sus propiedades como base [Ecuación (16.22)]. A diferencia del amoníaco, la hidracina se

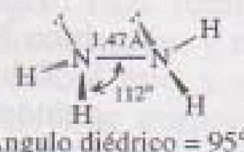
Tabla 16.3. Ficha del compuesto N_2H_4
Número de oxidación del nitrógeno = −2

Nombre: Hidracina

Descripción física: Líquido incoloro, fumante; huele como el amoníaco

Datos sobre su historia/aplicación: Aislado en 1890 por T. Curtius; buen agente reductor; los derivados metilados se utilizan como combustibles

Estructura molecular



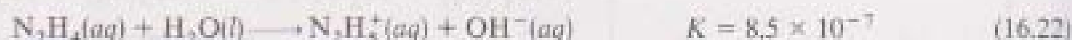
Angulo diédrico = 95°

Obtención:

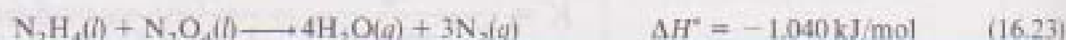


$$2NH_3(aq) + OCl^-(aq) \xrightarrow[NH_3]{\text{exceso}} N_2H_4(aq) + H_2O(l) + Cl^-(aq) \quad \text{(proceso Raschig)} \qquad (16.21)$$

Reacciones:



$$N_2H_4(aq) + H_2O(l) \longrightarrow N_2H_5^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K = 8{,}5 \times 10^{-7} \qquad (16.22)$$



$$N_2H_4(l) + N_2O_4(l) \longrightarrow 4H_2O(g) + 3N_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -1.040 \text{ kJ/mol} \qquad (16.23)$$

utiliza ampliamente como un agente reductor. De hecho, la hidracina y sus metilderivados son comúnmente empleados como combustibles para cohetes. La reacción representada en la Ecuación (16.23) utiliza tetróxido de dinitrógeno como agente oxidante y es extremadamente exotérmica, debido fundamentalmente a la gran cantidad de energía liberada cuando se forma el triple enlace nitrógeno-nitrógeno. Los metilderivados de la hidracina $(CH_3)NHNH_2$ y $(CH_3)_2NNH_2$, junto con el tetróxido de dinitrógeno fueron utilizados en el módulo de exploración lunar (MEL) tanto para el aterrizaje como para el vuelo. Estas reacciones son *hipergólicas* o con autoencendido. Todo lo que los astronautas tenían que hacer era abrir los distintos tanques que contenían los reactivos y esperar.

Nitrógeno (−1): hidroxilamina, NH_2OH

El número de oxidación −1 es el menos estable en la química del nitrógeno. La hidroxilamina es un sólido blanco, térmicamente inestable, higroscópico, usualmente disponible como soluciones acuosas de sales de fórmula $(NH_3OH)^+X^-$. En la Figura 16.8 se muestra su estructura en el sólido.

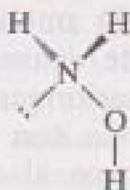


Figura 16.8. Estructura de la hidroxilamina, NH_2OH.

Nitrógeno (+1): óxido nitroso, N_2O

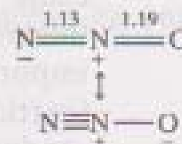
El N_2O responde a una diversidad de nombres, incluyendo el antiguo, óxido nitroso y el más moderno óxido de dinitrógeno. Sin embargo, su nombre más famoso es *gas de la risa.* Fue descubierto por primera vez por Priestley en 1772, pero ¿por qué no nos sorprendemos al descubir que fue Humphry Davy quién hizo numerosos experimentos y demostraciones que implicaban la inhalación del gas? Describió una intoxicación eufórica y una tendencia a grandes oscilaciones en el estado anímico, que variaba desde la estupidez hasta la ira. Una buena descripción de los efectos de este gas se recoge en la Figura 16.9, que muestra una pintura de 1839 de algunos estudiantes que inhalaron óxido nitroso producido en una clase práctica. Las administraciones de las escuelas modernas saturadas como están (con razón, naturalmente) de reglas de seguridad y pólizas de seguros, probablemente desaprobarían estas escenas.

El óxido nitroso fue el primer anestésico moderno, utilizándose por primera vez en cirugía en 1837. El gas es algo difícil de administrar debido a que las personas lo metabolizan a distintas velocidades. El N_2O ayuda a la combustión; una luz de vela brilla más en este gas que en el aire. De todas formas, la temperatura corporal no es lo suficientemente alta como para que la disociación mostrada en la Ecuación (16.25) tenga lugar, por ello, se debe administrar O_2 junto con el N_2O cuando se utilice como anestésico. ¡Ha habido anestesistas que no han tenido en cuenta esta precaución! El óxido nitroso no es el principal anestésico para los procesos quirúrgicos, aunque se utiliza como un inductor para relajar al paciente y todavía se utiliza en odontología. No hay una explicación satisfactoria para sus extraordinarios efectos en los humanos.

Tabla 16.4. Ficha del compuesto N_2O
Número de oxidación del nitrógeno = +1

Nombre: Oxido de dinitrógeno (IUPAC)
Oxido nitroso
Gas de la risa

Estructura molecular



Descripción física: Gas incoloro, poco reactivo con olor agradable y sabor dulce; ayuda a la combustión una vez que la reacción ha comenzado

Datos sobre su historia/aplicación:
Descubierto en 1772 por Priestley; utilizado por primera vez como anestésico en cirugía en 1837, todavía se utiliza en odontología y otras cirugías de menor importancia, así como gas propulsor

Obtención:



$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{250^\circ} N_2O(g) + 2H_2O(g) \qquad (16.24)$$

Reacciones:



$$2N_2O(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2N_2(g) + O_2(g) \qquad (16.25)$$



Figura 16.9. Efectos del gas de la risa en una clase. Un dibujo de George Cruikshank del libro *Chemistry No Mystery* publicado en Londres, 1839. [Ref. 32.]

Siendo el óxido nitroso soluble en grasas, se utiliza también en grandes cantidades como un gas propulsor en los botes de nata batida. Aunque ésta parece una aplicación bastante inofensiva, resulta que el N_2O es uno de los gases responsables del efecto invernadero. Quizás de forma más importante, el N_2O se produce por microorganismos del suelo, y dada la continua tala de los bosques tropicales brasileños, la velocidad de producción del N_2O por estos organismos aumentará. Dado que se oxida lentamente, un pequeño incremento de la concentración de este gas en la atmósfera, podría tener importantes consecuencias. Todo esto es sólo un ejemplo más del viejo refrán (particularmente aplicable cuando hablamos de asuntos del medio ambiente), «todo está conectado con todo».

Nitrógeno (+2): oxido nítrico, NO

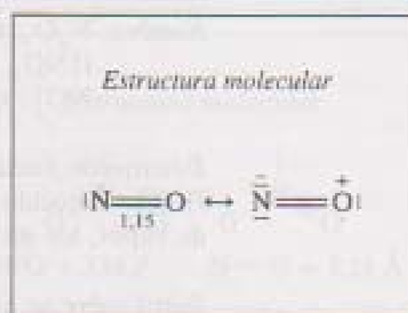
En la Tabla 16.5 se recoge la ficha del compuesto óxido nítrico. Las estructuras de Lewis dejan mucho que desear describiendo el enlace en el NO ya que contiene un número impar de electrones. No es sorprendente que rápidamente pierda un electrón para producir el NO^+, ion nitrosonio, que es isoelectrónico con el CO y tiene un orden de enlace tres.

Tabla 16.5. Ficha del compuesto NO
Número de oxidación del nitrógeno = +2

Nombre: Oxido de nitrógeno (IUPAC)
Oxido nítrico

Descripción física: Gas incoloro, paramagnético, ligeramente tóxico

Datos sobre su historia/aplicación:
Producto importante de los motores de combustión interna, dando lugar al neblumo fotoquímico



Obtenciones:



$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g) \qquad (16.26)$$

$$K_{298\ K} = 4,5 \times 10^{-31} \qquad K_{1.800\ K} = 1,2 \times 10^{-4}$$

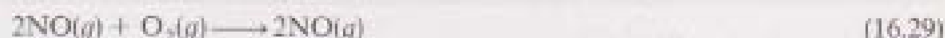


$$3Cu(s) + \underset{\text{diluido}}{8HNO_3(aq)} \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2(aq) + 4H_2O(l) + 2NO(g) \qquad (16.27)$$



$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \xrightarrow[\text{Pt}]{\text{calor}} 4NO(g) + 6H_2O(l) \qquad (16.28)$$

Reacciones:



$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g) \qquad (16.29)$$



$$2NO(l) \rightleftharpoons N_2O_2(l) \qquad (16.30)$$



$$NO \longrightarrow \underset{\text{nitrosonio}}{NO^+} + e^- \qquad (16.31)$$

Como se describirá con más detalle en la Sección 16.5, las temperaturas en el interior de un motor de combustión interna son lo suficientemente altas como para hacer que la Ecuación (16.26) sea una fuente importante de NO. En el laboratorio se puede producir por la acción del ácido nítrico diluido sobre el cobre metálico, como se muestra en la Ecuación (16.27). La Ecuación (16.28) es el primer paso en la conversión del amoníaco a ácido nítrico, reacción que se conoce como la *reacción de Ostwald*. El óxido nítrico se oxida fácilmente en aire, al dióxido de nitrógeno, NO_2, marrón rojizo. A temperaturas menor o igual a su punto de ebullición, el NO se dimeriza en una pequeña proporción a la forma diamagnética N_2O_2.

Nitrógeno (+3): trióxido de dinitrógeno, N_2O_3 y ácido nitroso, HNO_2

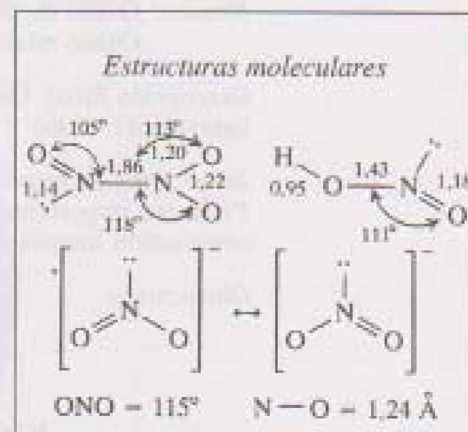
En la Tabla 16.6 se recoge la ficha de los compuestos trióxido de dinitrógeno y ácido nitroso. La oxidación controlada del ácido nítrico con el oxígeno molecular, recogida en la Ecuación (16.32), o un cuidadoso control del equilibrio mostrado en la Ecuación (16.35) conducirá al trióxido de dinitrógeno, líquido inestable de color azul. Como se indica en la Ecuación (16.33), el N_2O_3, es a su vez, el anhídrido del ácido nitroso, HNO_2. No se conoce el ácido nitroso líquido puro, aunque es estable en solución acuosa y en el estado de vapor. En la Ecuación (16.34) se representa una sencilla reacción que conduce

Tabla 16.6. Ficha del compuesto N_2O_3, HNO_2, NO_2^-
Número de oxidación del nitrógeno = +3

Nombre: N_2O_3, trióxido de dinitrógeno
HNO_2, ácido nitroso
NO_2^-, nitrito

Descripción física: N_2O_3 líquido azul intenso; HNO_2 conocido en solución acuosa y en estado de vapor; los nitritos son sólidos blancos

Datos sobre su historia/aplicación:
Los nitritos se utilizan para evitar el botulismo en jamones y otros productos cárnicos



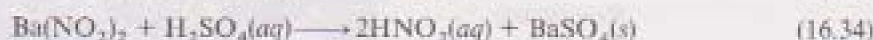
Obtenciones:



$$4NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2N_2O_3(l) \quad (16.32)$$



$$N_2O_3(l) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_2(aq) \quad (16.33)$$



$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4(aq) \longrightarrow 2HNO_2(aq) + BaSO_4(s) \quad (16.34)$$

Reacciones:



$$N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2 \quad (16.35)$$



$$HNO_2(aq) + H_2O(l) \longrightarrow NO_2^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K = 3{,}2 \times 10^{-4} \quad (16.36)$$

a ácido nitroso acuoso puro. A veces, este tipo de preparación se denomina reacción de «batido», debido a la formación de un fino precipitado blanco de sulfato de bario. Como se muestra en la Ecuación (16.36), el ácido nitroso es un ácido débil. (Mira también la discusión de la fuerza relativa de los oxoácidos que se presentó en el Capítulo 11, pág. 337.) Como discutiremos en la próxima sección los nitritos se utilizan como conservantes de carnes.

Nitrógeno (+4): dióxido de nitrógeno, NO_2

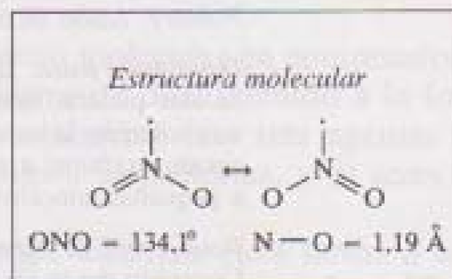
Como se muestra en la Tabla 16.7, el dióxido de nitrógeno es otra especie con un número impar de electrones. Observa que la presencia de un único electrón en la posición del par no compartido permite al ángulo de enlace O—N—O abrirse con respecto a su valor normal de 120° en la forma trigonal plana, a 134,1°. El NO_2 se puede preparar por la acción del ácido nítrico concentrado sobre el cobre, como se muestra en la Ecuación (16.37), y también por la oxidación del óxido nítrico como se indica en la Ecuación (16.29) recogida en la Tabla 16.5.

Con un electrón desapareado, el dióxido de nitrógeno puede sufrir la dimerización representada en la Ecuación (16.39). Este equilibrio depende fuertemente de la temperatura. Dado que la formación del dímero es una reacción exotérmica, debido al enlace nitrógeno-nitrógeno formado, un

Tabla 16.7. Ficha del compuesto NO_2
Número de oxidación del nitrógeno = +4

Nombre: Dióxido de nitrógeno

Descripción física: Gas altamente tóxico paramagnético, marrón-rojizo, sofocante



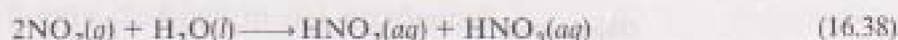
Datos sobre su historia/aplicación:
Contaminante secundario e iniciador de otras reacciones del neblumo fotoquímico

Obtención:



$$Cu(s) + \underset{\text{concentrado}}{4HNO_3(aq)} \longrightarrow Cu(NO_3)_2(aq) + 2H_2O(l) + 2NO_2(g) \qquad (16.37)$$

Reacciones:



$$2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_2(aq) + HNO_3(aq) \qquad (16.38)$$



$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \qquad (16.39)$$



$$NO_2(g) \xrightarrow{h\nu} NO(g) + O(g) \qquad (16.40)$$

aumento de la temperatura desplaza este equilibrio hacia la izquierda. Teniendo en cuenta que el dióxido de nitrógeno es marrón-rojizo, mientras que el dímero, tetróxido de dinitrógeno, es incoloro, el equilibrio puede ser controlado visualmente. Si una muestra contenida en un matraz sellado se pone en agua hirviendo, observaremos un gas marrón-rojizo, mientras que en hielo, se transforma en un líquido amarillo. A −11,2 °C solidifica el N_2O_4, incoloro. El equilibrio también se puede controlar estudiando el comportamiento magnético, dado que el NO_2 es paramagnético mientras que el N_2O_4 es diamagnético.

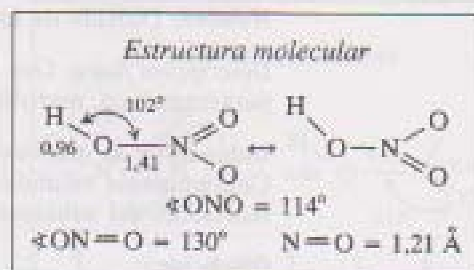
Debido a que el dióxido de nitrógeno se disocia bajo la acción de la luz solar en óxido nítrico y oxígeno atómico, como se muestra en la Ecuación (16.40), juega un papel importante en la formación del neblumo fotoquímico, como discutiremos en el tema seleccionado para tratar en profundidad. También sirve como un solvente no acuoso.

Nitrógeno (+5): pentóxido de dinitrógeno, N_2O_5 y ácido nítrico, HNO_3

El máximo número de oxidación mostrado por el nitrógeno es +5. El óxido tiene una fórmula empírica de N_2O_5, análoga a la del correspondiente óxido de fósforo(V), aunque los dos difieren considerablemente. El N_2O_5 es el anhídrido del ácido nítrico aunque este último casi nunca se obtiene a partir de aquél. En su lugar, este ácido mineral fuerte, uno de los productos químicos más utilizados en el mundo, se obtiene comercialmente por la reacción de varias etapas de Ostwald, resumida en la Ecuación (16.41) de la Tabla 16.8. El ácido nítrico no existe como líquido puro, sino que normalmente está disponible como una solución acuosa al 68 por 100 (15,7 *M* HNO_3, 1,42 g/cm^3). En el laboratorio se pueden preparar soluciones acuosas de HNO_3 por la acción del ácido sulfúrico sobre nitratos metálicos como se muestra en la

Tabla 16.8. Ficha del compuesto HNO_3
Número de oxidación del nitrógeno = +5

Nombre: Acido nítrico

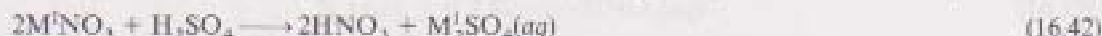


Descripción física: Líquido denso, incoloro de olor picante, normalmente disponible como una solución acuosa al 68 por 100, 15,7 *M*; fuerte agente oxidante; a menudo amarillo debido a pequeñas concentraciones de NO_2.

Datos sobre su historia/aplicación:
Conocido desde los tiempos de los alquimistas; disolvente para metales excepto los del grupo del oro y platino; utilizado principalmente para la obtención del NH_4NO_3 para fertilizantes y explosivos

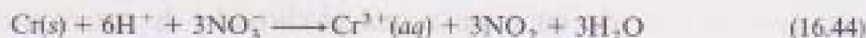
Obtenciones:


$$NH_3(g) + 2O_2(g) \longrightarrow [NO] \longrightarrow [NO_2] \longrightarrow HNO_3 \quad \text{(reacción de Ostwald)} \qquad (16.41)$$


$$2M^INO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HNO_3 + M^I_2SO_4(aq) \qquad (16.42)$$

Reacciones:


$$HNO_3(aq) + H_2O(l) \longrightarrow NO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad (16.43)$$


$$Cr(s) + 6H^+ + 3NO_3^- \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + 3NO_2 + 3H_2O \qquad (16.44)$$


$$NO_3^-(aq) + 2H_3O^+(aq) + e^- \xrightarrow{\text{conc}} NO_2 + 3H_2O \quad E^\circ = 0{,}803 \text{ V} \qquad (16.45a)$$


$$NO_3^-(aq) + 4H_3O^+(aq) + 3e^- \xrightarrow{\text{dil.}} NO + 6H_2O \quad E^\circ = 0{,}96 \text{ V} \qquad (16.45b)$$


$$4HNO_3(aq) \xrightarrow{h\nu} 4NO_2(aq) + 2H_2O + O_2(g) \qquad (16.46)$$

Ecuación (16.42). Las reacciones que producen sulfatos insolubles conducen a las muestras más puras del ácido acuoso.

Como discutimos en el Capítulo 11 y se representa en la Ecuación (16.43), el ácido nítrico es un ácido fuerte como el sulfúrico y el clorhídrico. Sin embargo, el HNO_3 tiene la ventaja adicional de ser un excelente agente oxidante. La Ecuación (16.44) muestra la acción del ácido sobre cromo metálico. Es un ácido tan fuerte y tan buen agente oxidante (debido al ion nitrato y no sólo al ion hidrógeno) que podría oxidar y además disolver a la mayoría de los metales. De hecho, se utiliza para disolver las varillas de combustible gastadas de las centrales nucleares. Estas varillas contienen, en promedio, más de treinta y cinco metales diferentes, y el ácido nítrico disuelve cada uno de ellos. Como se muestra en la Ecuación (16.45), cuando se utiliza como agente oxidante el ácido nítrico concentrado, el nitrato se reduce a dióxido de nitrógeno, mientras que utilizando el ácido nítrico diluido se forma óxido nítrico. Cuando una disolución del ácido concentrado se almacena en botellas sometidas a una fuerte luz solar, se descompone, como se recoge en la Ecuación (16.46), produciendo dióxido de nitrógeno que se disuelve dando a la solución un color amarillento y a menudo se concentra como un gas marrón-rojizo en el espacio libre de la botella.

16.4. REACCIONES Y COMPUESTOS DE INTERES POR SUS APLICACIONES

Fijación del nitrógeno

La fijación del nitrógeno, conversión del nitrógeno molecular en compuestos de nitrógeno útiles en la agricultura, es particularmente difícil debido a la fortaleza del triple enlace presente en el N_2. Esencialmente hay tres agentes que originan la fijación del nitrógeno: 1) relámpagos; 2) bacterias, y 3) seres humanos.

El relámpago proporciona suficiente energía eléctrica para llevar a cabo la reacción entre los gases nitrógeno y oxígeno en la atmósfera [Ecuación (16.26)]. El óxido nítrico resultante se oxida parcialmente a dióxido de nitrógeno [Ecuación (16.29)], y ambos óxidos se eliminan de la atmósfera por el agua de lluvia, y van a parar al suelo. Sin embargo, el relámpago es una incierta y pequeña fuente de fijación del nitrógeno.

Ciertas plantas leguminosas (aquellas con vaina) tienen una relación simbiótica con las bacterias que viven en sus raíces, y que son las responsables de la fijación del nitrógeno. Tales cultivos (alfalfa, trébol, semillas de soja, judías, guisantes y cacahuetes, en orden decreciente de capacidad de fijación) proporcionan valiosos compuestos de nitrógeno al suelo, y a menudo se cambian con otras plantas e incluso se siembran sólo para este propósito. El mecanismo bioquímico por el cual estas plantas realizan la fijación del nitrógeno ha sido investigado durante años. Aunque no se comprende totalmente, podría implicar varios *clusters* de hierro y azufre-molibdeno.

El relámpago y las bacterias quedan un poco lejos de proporcionar suficiente nitrógeno asimilable para las necesidades de la agricultura moderna. Esto fue enunciado en 1898 por William Crookes, que argumentó que la humanidad debería hacerse con medios artificiales que proporcionaran nitrógeno asimilable. Crookes ideó un método para pasar aire a través de un arco eléctrico de forma que la acción del relámpago se duplicaba. Un segundo método artificial, resumido en las Ecuaciones (16.47) y (16.48), implica la absorción del nitrógeno por carburo de calcio para producir cianamida de calcio que, a su vez, se hidroliza a amoníaco. Desafortunadamente, ninguno de estos métodos es particularmente viable en la gran escala necesitada.

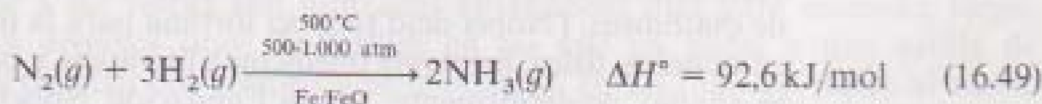


$$CaC_2(s) + N_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} CaCN_2(s) + C(s) \qquad (16.47)$$



$$CaCN_2(s) + 3H_2O(l) \longrightarrow CaCO_3(s) + 2NH_3(g) \qquad (16.48)$$

Actualmente, el proceso Haber es el método elegido para la producción de amoníaco gas que, a su vez, se puede convertir en una gran variedad de compuestos de nitrógeno. Utilizando el nitrógeno de la atmósfera y el hidrógeno procedente del syngas (véase el Capítulo 10, pág. 291 y Figura 10.5), este proceso, representado en la Ecuación (16.49), convierte directamente los gases nitrógeno e hidrógeno en amoníaco.



$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow[\text{Fe/FeO}]{\substack{500\,^\circ C \\ 500\text{-}1.000\ atm}} 2NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ = 92{,}6\ kJ/mol \qquad (16.49)$$

(Para tener la oportunidad de analizar las condiciones experimentales óptimas del proceso Haber, ver el Problema 16.56.) El amoníaco, líquido o en disolución acuosa, se puede utilizar como un fertilizante o se puede convertir en una sal de amonio sólida como por ejemplo el $(NH_4)_2SO_4$. Utilizando el proceso Ostwald, representado en la Ecuación (16.41), el amoníaco también se puede convertir en diferentes nitratos.

La duración del desarrollo del proceso Haber fue de vital importancia en el curso de la Primera Guerra Mundial. Fritz Haber, un químico alemán, tenía perfeccionada la química del proceso en 1908. Karl Bosch mejoró la tecnología implicada y hacia 1914 dirigió la construcción de una planta alemana inmensa. Durante la guerra, la armada británica impidió las importaciones alemanas del salitre de Chile (nitrato de sodio) necesario para la fabricación de munición. Si no hubiera sido por los procesos Haber y Ostwald, se estima que la maquinaria de guerra alemana ¡podría haberse quedado sin munición hacia 1916! Por ésto, el kaiser pudo combatir durante varios años más. Haber también trabajó en sustancias para la guerra química (cloro y gas mostaza) utilizados por los alemanes durante la guerra. Irónicamente, al ser judío, fue obligado a abandonar Alemania antes de la Segunda Guerra Mundial y murió en su viaje a Palestina.

Nitratos y nitritos

Los nitratos son, generalmente, sales solubles y es muy raro encontrarlas en la naturaleza. Se encuentran en regiones áridas como los desiertos, y en cuevas, pero la mayoría se producen por la acción del ácido nítrico sobre diferentes bases. Los nitratos, al ser fuertes agentes oxidantes, han sido utilizados en explosivos, comenzando con la pólvora que se desarrolló durante la Edad Media. La pólvora es una combinación de nitrato de potasio, carbono y azufre. Aunque es difícil hacerla explotar, la oxidación del carbono al monóxido y dióxido, y del azufre a sulfatos, combinada con la reducción del nitrato a dinitrógeno, como se muestra de forma muy simplificada en la Ecuación (16.50), es muy exotérmica debido a la formación de enlaces muy fuertes C═O, C≡O y N≡N:



$$14KNO_3 + 18C + 2S \longrightarrow 5K_2CO_3 + K_2SO_4 + K_2S + 10CO_2(g) + 3CO(g) + 7N_2(g) \quad (16.50)$$

El ácido nítrico se utiliza para formar los compuestos orgánicos nitrados, como el TNT (trinitrotolueno) y nitroglicerina (trinito glicerol), que dan lugar, por detonación, a productos muy fuertemente enlazados. En cierto modo irónico, Alfred Nobel, padre de los Premios Nobel (incluyendo, naturalmente, el premio de la paz) hizo su fortuna por el desarrollo de la dinamita, mezcla relativamente inerte de nitroglicerina y un material de relleno hecho de tierra de diatomeas. [Nobel dejó toda su fortuna para la fundación de cinco premios en química, física, fisiología (medicina), literatura y paz. El premio de economía se añadió, posteriormente, por la Fundación Nobel.]

Actualmente, la nitroglicerina, la dinamita y el TNT han sido reemplazados por una simple mezcla de nitrato de amonio y fueloil. Aunque el nitrato amónico y la mayoría de los explosivos modernos son inertes, a menos que se hagan estallar por detonadores potentes, hay algunas excepciones. En 1947, el *SS Grandcamp*, un buque que estaban cargando en Ciudad de Texas, con el fertilizante NH_4NO_3, se prendió fuego y explotó, destruyendo una planta química en Monsanto y numerosos tanques de almacenamiento de petróleo, muriendo casi seiscientas personas. Generalmente, los detonadores también suelen ser compuestos de nitrógeno, y el más ampliamente utilizado es la azida de plomo, $Pb(N_3)_2$, que explota fácilmente por una corriente eléctrica o un mecanismo de descarga. El ion azida, N_3^-, es isoelectrónico e isoestructural con el dióxido de carbono.

Los nitritos y nitratos se utilizan como conservantes de carne. Los nitratos retrasan el deterioro de la carne, producen un sabor característico a carne curada, y disminuyen el crecimiento de los microorganismos que causan botulismo. Los nitritos también retardan el crecimiento de bacterias y además, se descomponen en óxido nítrico que forma complejos con la hemoglobina de la sangre, dando un atractivo color rojo al producto. La cantidad de nitratos y nitritos permitida en el proceso de curado se ha limitado, debido a que existe una evidencia de que tanto en la cocción como en el estómago, estos iones pueden reaccionar y producir nitrosoaminas cancerígenas, $R_2NN{=}O$.

Cerillas y fosfonecrosis de la mandíbula

Como se muestra en la Figura 16.4*a*, el fósforo blanco, P_4, es una molécula no polar, tetraédrica con los pares de electrones sin compartir sobresaliendo de cada átomo de fósforo. Se cree que los ángulos de 60° del P—P—P intensamente forzados son los responsables de su alta reactividad. La temperatura corporal normal es lo suficientemente alta para encenderlo, y las quemaduras que produce son muy dolorosas y lentas de curar. Debido a su naturaleza no polar, el fósforo se puede almacenar sin peligro bajo el agua, sin que reaccione o se disuelva. Es soluble en alcoholes y disulfuro de carbono.

Cuando el fósforo blanco se calienta en ausencia de aire hasta 250 °C aproximadamente, se rompen uno o más enlaces P—P del P_4, dando lugar a la estructura polimérica y menos tensionada del fósforo rojo mostrada en la Figura 16.10*a*. El fósforo rojo es menos reactivo, funde a mayor temperatura, y menos soluble en solventes no polares. El fósforo negro es de apariencia parecida al grafito y se caracteriza por láminas plegadas mostradas en la Figura 16.10*b*.

La combustión espontánea del fósforo blanco en aire lo hace un objeto de gran fascinación y curiosidad (¿puedes imaginar el comentario de Humphry Davy si él hubiera descubierto este elemento?). Casi inmediatamente se advirtió que el fósforo podría ser utilizado en algún tipo de dispositivo para reemplazar a las yescas aún utilizadas en aquellos días para encender fuego. Se idearon diversos tipos de cerillas en las que un papel o una astilla de madera se cubrían con fósforo y se mantenían en un tubo de vidrio al vacío.

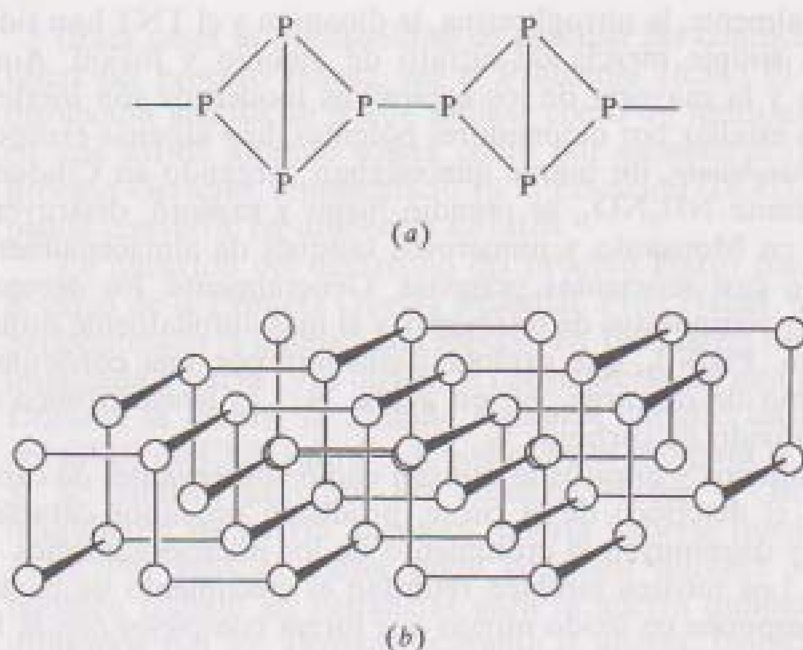


Figura 16.10. Estructuras representativas del (*a*) fósforo rojo y (*b*) negro. Compara estas estructuras con la del fósforo blanco, Figura 16.4*a*.

Cuando el tubo se rompía, el fósforo podría arder. Otras formulaciones contenían ingredientes como la goma y el almidón que protegerían al fósforo del aire hasta que se rasgara contra una superficie rugosa. Con el tiempo, se le añadió clorato de potasio por sus propiedades como agente oxidante. El azufre se adicionó porque podía mantener la llama y transferirla a la astilla de madera. Sin embargo, todos estos primeros esfuerzos eran incómodos y poco fiables así como peligrosos de fabricar y almacenar.

Siempre ha sido peligroso ser un fabricante de fósforos (¡en más de un sentido!)[2] pero en esos días lo era todavía más. A menudo, quienes trabajaban con fósforo sufrían una enfermedad mortal llamada «fosfonecrosis de la mandíbula». Parece que cuando se inhalaban los vapores de fósforo, éstos podían ser absorbidos a través de las cavidades de los dientes y atacar y destruir los huesos, principalmente de la mandíbula. La muerte era angustiosa y casi inevitable. Incluso, actualmente, el estado de los dientes de los trabajadores de las plantas de fósforo se controla cuidadosamente. El almacenamiento también planteaba problemas. Se producían algunos fuegos cuando las ratas roían las cabezas de las cerillas. También los niños morían cuando masticaban las puntas de las cerillas. La gente recogía el fósforo y lo utilizaba para cometer asesinatos y suicidios.

Una de las soluciones a estos problemas fue utilizar el fósforo rojo, más seguro y menos tóxico que su alótropo blanco. El fósforo rojo también podía oxidarse con el clorato de potasio y producir una llama que, manteniéndose por la combustión de una pequeña cantidad de azufre, se transfiriera a la astilla. Finalmente, el fósforo y el azufre se unieron en la forma de trisulfuro

[2] *Matchmaker* = fabricante de fósforos, casamentero.

de tetrafósforo, P_4S_3, que junto con el $KClO_3$ podía producir una llama controlada cuando se frotara contra un papel que contuviera vidrio pulverizado. (El P_4S_3 es sólo uno de los muchos sulfuros covalentes de fósforo. La Figura 16.11 muestra las estructuras del P_4S_3 y otros compuestos representativos.)

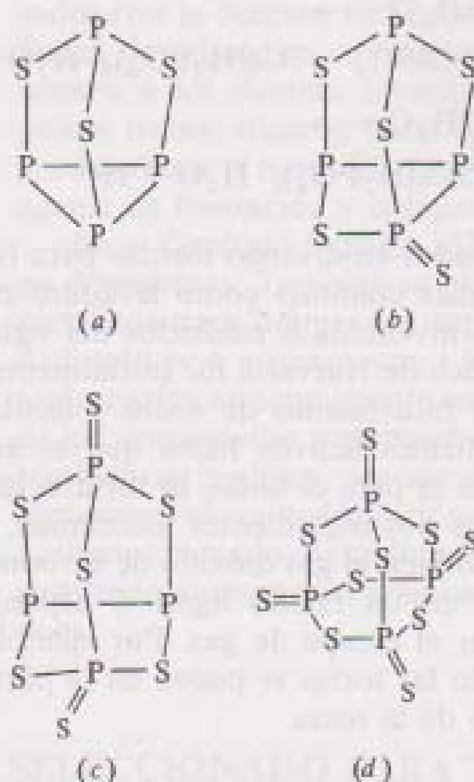


Figura 16.11. Algunos sulfuros de fósforo representativos. (*a*) P_4S_3, (*b*) P_4S_5, (*c*) P_4S_7 y (*d*) P_4S_{10}. [(*a*), (*b*), (*c*) adaptadas de la Referencia 27; (*d*) Ref. 4.]

El fósforo ha sido utilizado en una gran variedad de productos incendiarios. Unos de los más famosos es el cóctel Molotov, combinación de fósforo y gasolina en una botella. Esta mezcla fue utilizada por primera vez por el gobierno británico para preparar a millones de ciudadanos ante la posibilidad de que Inglaterra fuera invadida por tropas terrestres durante la Segunda Guerra Mundial. Los cócteles eran almacenados en botellas de cerveza o leche y habitualmente se sumergían en un arroyo próximo. Cuando la botella se rompía por impacto, el fósforo prendía a la gasolina produciendo un explosivo efectivo y barato.

Fosfatos

Los fertilizantes de fosfatos se conocen desde hace aproximadamente ciento cincuenta años. La roca fosfato contiene minerales como el flúorapatito $Ca_5(PO_4)_3F$, que generalmente son demasiado insolubles para ser captados por las plantas. Para aumentar la solubilidad, la roca fosfato puede tratarse con ácido sulfúrico, como se recoge en la Ecuación (16.51). La mezcla resultante, a menudo llamada *superfosfato*, fue el fertilizante más común en la década de

los años cuarenta. Como se muestra en la Ecuación (16.52), si en lugar de ácido sulfúrico se utiliza el ácido fosfórico, se elimina el sulfato de calcio inerte del superfosfato. Este producto se llama *superfosfato triple*. Ambos productos han sido reemplazados, gradualmente, por fosfatos de amonio o mezclas de fosfatos de amonio y potasio, que proporcionan nitrógeno y fósforo al suelo:

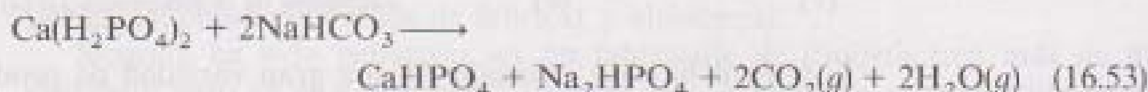


$$2Ca_5(PO_4)_3F + 7H_2SO_4 + 3H_2O \longrightarrow 7CaSO_4 + 3Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2HF \quad (16.51)$$



$$Ca_5(PO_4)_3F + 7H_3PO_4 + 5H_2O \longrightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF \quad (16.52)$$

Los fosfatos han sido utilizados en diversas formas para la elaboración de alimentos, siendo una de las más comunes como levadura en los productos del pan. La levadura química, inventada a mediados del siglo XIX por E. N. Horsford, un profesor de química de Harvard, fue inicialmente, una mezcla de dihidrógeno fosfato de calcio, bicarbonato de sodio y fécula (para guardar separadamente los dos ingredientes activos hasta que se adicionara agua). Tanto al mezclar la masa para el pan, el bollo, la torta o las galletas, como posteriormente al cocinarla, los dos ingredientes reaccionan, como se recoge en la Ecuación (16.53), para producir el gas dióxido de carbono que se difunde y levanta la pasta dejándola en un estado ligero y esponjoso. En ciertas condiciones, se puede observar el escape de gas. Por ejemplo, los pequeños agujeritos que aparecen cuando las tortas se ponen en la parrilla, se deben al escape del dióxido de carbono de la masa.



$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2NaHCO_3 \longrightarrow CaHPO_4 + Na_2HPO_4 + 2CO_2(g) + 2H_2O(g) \quad (16.53)$$

Para disminuir la pérdida de dióxido de carbono durante el proceso de mezcla, una levadura química «combinada», que contiene un ácido de acción retardada, como por ejemplo el sulfato de sodio y aluminio, $NaAl(SO_4)_2$, ha sustituido parcialmente al dihidrógeno fosfato que contenía el producto original «puro». También se ha añadido harina de maíz para separar los ingredientes activos durante el almacenamiento. Fórmulas similares se utilizan en las harinas que no necesitan levaduras e incluso en las tabletas efervescentes.

Aunque Priestley fue el padre de la industria de las bebidas refrescantes, debido a que adicionó dióxido de carbono al agua para producir agua carbonatada (soda), estas bebidas son también refrescantes debido a su sabor ácido. Esta acidez proviene de los ácidos añadidos en las bebidas, como el cítrico en la naranja y pomelo, tartárico en el mosto, málico en la manzana y fosfórico en los refrescos de cola y otras bebidas no alcohólicas hechas de extracto de varias raíces y plantas. El contenido en ácido fosfórico varía entre 0,01 y 0,1 por 100; a mayor contenido en ácido, mayor sabor amargo del producto.

En la década de los años treinta, el hidrógeno fosfato de calcio dihidratado, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ sustituyó al yeso como el principal agente de pulido en los

dentífricos. Es menos abrasivo que el yeso y proporciona al diente un brillo mejor. Desafortunadamente, su tendencia a deshidratarse al $CaHPO_4$ anhidro, áspero e incluso duro como una roca, no es una buena propiedad para un dentífrico. Se invirtió mucho tiempo en la investigación de métodos para prevenir esta deshidratación, llegando a formulaciones que funcionan, pero que todavía no se comprenden bien. Cuando aparecieron los dentífricos fluorados (ver la Sección 18.5), surgió otro problema. El fluoruro, suministrado en forma de sal sódica, era precipitado por el agente de pulido y, por tanto, no llegaba a los dientes. Durante algún tiempo, se utilizaron otros agentes de pulido menos eficaces, hasta que a finales de la década de los años sesenta, se encontró que el monoflúor fosfato de sodio (MFP), Na_2PO_3F, era un excelente agente de fluoración y compatible con el $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

En el Capítulo 6 (págs. 162-164) detallamos la utilización del tripolifosfato en detergentes. También se utilizan disoluciones de ácido fosfórico y fosfatos metálicos para limpiar las superficies de los metales y prevenir la corrosión. Aplicado por primera vez a las ballenas de corsé hace más de un siglo, la *fosfatización* es actualmente un proceso rutinario previo a la pintura y lacado de los automóviles y electrodomésticos. Los retoques finales en tales artículos también se realizan por un producto de fosfato. Sumergir aluminio y sus aleaciones en una disolución de ácido fosfórico-nítrico, les da un brillante acabado cromado. Actualmente, estos metales ligeros con «baño brillante» han sustituido al cromo en apliques del automóvil y agarraderas de electrodomésticos.

16.5. TEMA SELECCIONADO PARA TRATAR EN PROFUNDIDAD: NEBLUMO FOTOQUIMICO

Hay dos tipos principales de neblumo: el de Londres, o clásico, y el fotoquímico, una mezcla tóxica de humo, niebla (humo + niebla = neblumo; en inglés *smoke + fog = smog*), aire y otros productos químicos. Fue el responsable de una desastrosa contaminación del aire de Londres en 1911 que mató a mil ciento cincuenta personas. En diciembre de 1952, un neblumo de tres días acabó trágicamente con otras cuatro mil personas, aunque también provocó los primeros esfuerzos científicos para comprender y controlar la contaminación del aire. En áreas en las que se queman grandes cantidades de carbón, ha sido muy común el neblumo de Londres. La mayoría de los carbones contienen cantidades apreciables de azufre y cuando se queman, producen dióxido de azufre. Las superficies de las partículas del humo sirven para catalizar la oxidación del dióxido de azufre al trióxido, que, a continuación, se hidroliza al ácido sulfúrico. Este ácido sulfúrico (en forma de aerosol), combinado con varios sólidos dispersos como el hollín, causa una gran cantidad de problemas respiratorios, principalmente entre las personas de edad avanzada y aquellas afectadas de trastornos respiratorios. Una prolongada exposición a estas condiciones, por ejemplo, cuando una inversión de temperaturas mantiene una masa de aire en un área localizada durante días, conduce

a un gran número de afectados. Desde los años cincuenta, ha habido un gran avance en el control del neblumo de Londres.

El *neblumo fotoquímico*, a veces llamado el neblumo de los Angeles, es una combinación de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno procedentes del tubo de escape de los automóviles, que reaccionan bajo la influencia de la luz solar dando lugar a una variedad de productos de oxidación incluyendo el ozono. Fue observado por primera vez a principios de los años cuarenta y caracterizado como debido a una serie de reacciones fotoquímicas, en los años cincuenta. Nuestra discusión del neblumo fotoquímico, que de aquí en adelante llamaremos simplemente neblumo, será dividida en tres secciones: contaminantes primarios, contaminantes secundarios y medidas de control.

Los contaminantes primarios, producidos directamente por la fuente contaminante, incluyen los hidrocarburos «ligeros», el monóxido de carbono y el óxido nítrico. Todos son emitidos por el motor de combustión interna de nuestros queridos automóviles, algunos de los cuales no son sólo el medio de transporte fundamental, sino también un símbolo importante de prestigio e independencia. La energía de un motor de combustión interna (MCI) proviene de la combustión de la gasolina, una mezcla de hidrocarburos conteniendo cadenas de cinco a diez átomos de carbono. Aunque indudablemente simplificada, una ecuación representativa para la combustión de la gasolina se recoge en la Ecuación (16.54) para la oxidación completa del octano:



$$C_8H_{18}(l) + \tfrac{25}{2}O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 9H_2O(g) \qquad (16.54)$$

Tales reacciones son exotérmicas y sirven para expandir continuamente los pistones dentro de los cilindros del motor, convirtiendo la energía química en mecánica. El problema es que los MCI no son particularmente eficaces. En lugar de oxidar completamente los componentes de la gasolina, producen cantidades importantes de monóxido de carbono y, quizás más importante, dejan algunos hidrocarburos sólo parcialmente quemados. Estos hidrocarburos «ligeros», de menos de cinco átomos de carbono, por ejemplo, metano (CH_4) y etano (C_2H_6) se emiten como productos por el tubo de escape.

El tercer contaminante primario es el óxido nítrico que, como se discutió en la Sección 16.3, se produce por la reacción del oxígeno y nitrógeno moleculares. [Ver la Ecuación (16.26) en la Tabla 16.5.] Mientras que a las temperaturas ordinarias del aire, esta reacción tiene una constante de equilibrio muy baja, su valor es considerablemente mayor a las altas temperaturas del MCI. En resumen, los contaminantes primarios procedentes del tubo de escape de los automóviles son el monóxido de carbono, los hidrocarburos ligeros y el óxido nítrico. Son materiales peligrosos y tóxicos por sí solos, pero además, son el principio de la historia. La acción de la luz solar en los contaminantes primarios es la que hace realmente al neblumo fotoquímico como uno de los problemas más difíciles que afronta la humanidad cuando nos acercamos al siglo XXI.

El óxido nítrico se oxida fácilmente a dióxido de nitrógeno, gas sofocante, marrón-rojizo, que es en gran parte responsable del color del aire en la

mayoría de las ciudades del mundo. El dióxido de nitrógeno, el primero de los contaminantes secundarios (producidos por reacciones consecutivas que implican a los contaminantes primarios) es el «disparador» de muchas de las reacciones implicadas en la producción del neblumo fotoquímico. Como se recoge en la Ecuación (16.40), la luz solar sirve para disociar el dióxido de nitrógeno en óxido nítrico y oxígeno atómico extremadamente reactivo. Estos átomos de oxígeno, con sus dos electrones desapareados, reaccionan con casi todo lo presente en la atmósfera para producir un sorprendente número de productos peligrosos. Queda mucho trabajo por hacer para explicar las más importantes de las más de doscientas reacciones químicas que tienen lugar en diferentes condiciones meteorológicas y geográficas. Mientras tanto, se establece un insidioso ciclo debido a que el óxido nítrico, NO, puede ser reoxidado y formar más dióxido de nitrógeno, NO_2, que, a su vez, se disocia fotoquímicamente, generando más y más oxígeno atómico.

Aunque los detalles de la complicada fotoquímica de formación del neblumo tardará años en descifrarse, parece claro que una de las reacciones más importantes es la que tiene lugar entre los átomos de oxígeno, O, y el oxígeno molecular, O_2 [en presencia de un tercer átomo o molécula, representado como M en la Ecuación (16.55)] para producir ozono:



$$O(g) + O_2(g) + M \longrightarrow O_3(g) + M \qquad (16.55)$$

Este es el mismo ozono que, en la estratosfera, protege a la biosfera de la peligrosa radiación uv. (Para una amplia discusión del ozono y la capa de ozono ver la Sección 11.5, págs. 344-346. En el Capítulo 18 se discuten las amenazas de los compuestos de cloro y bromo a la capa de ozono.) Sin embargo, este ozono está en la troposfera, capa de aire en la que vivimos y respiramos. Provoca una gran cantidad de problemas de salud, incluyendo irritación respiratoria, asfixia, tos, fatiga y también está implicado en el deterioro de los bosques y cosechas. También ataca a los productos del caucho y causa grietas en los neumáticos.

El ozono representa alrededor del 90 por 100 de una clase general de contaminantes secundarios llamados *oxidantes*. El oxígeno atómico y el ozono pueden reaccionar con los hidrocarburos ligeros y producir una gran cantidad de oxidantes. Entre éstos, los principales son los aldehídos ($R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-H$), cetonas ($R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-R'$) y los nitratos de peroxoacilo ($R-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-O-O-\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{N}}-O$, conocidos como PANs) donde R y R′ representan una gran variedad de radicales conteniendo carbono como el metilo (CH_3^-), etilo ($C_2H_5^-$), etc. Estos compuestos son extremadamente irritantes para los ojos y pulmones, y también deben estar asociados con el aumento de casos de cáncer y de enfermedades cardiacas. Los PANs también contribuyen a las afecciones respiratorias y se sabe que causan

un serio daño a plantas y árboles. Por ejemplo, los bosques en el área de Los Angeles han sido seriamente deteriorados.

La Figura 16.12 recoge las variaciones en la cantidad de contaminantes primarios y secundarios en el transcurso de un día. Dado que el tráfico comienza por la mañana, el primero de los contaminantes que aparece es el óxido nítrico. En estas primeras horas, también se forma el monóxido de carbono, que no se muestra ya que no reacciona fotoquímicamente. A media mañana se detectan los hidrocarburos ligeros, junto con el primero de los contaminantes secundarios, el dióxido de nitrógeno. A medida que avanza el día, empiezan a formarse ozono y otros oxidantes, alcanzando el máximo a primeras horas de la tarde. A menudo, el tráfico de la tarde produce otro máximo de los contaminantes primarios y quizás dióxido de nitrógeno, aunque con la caída del sol se producen muy pocos contaminantes secundarios.

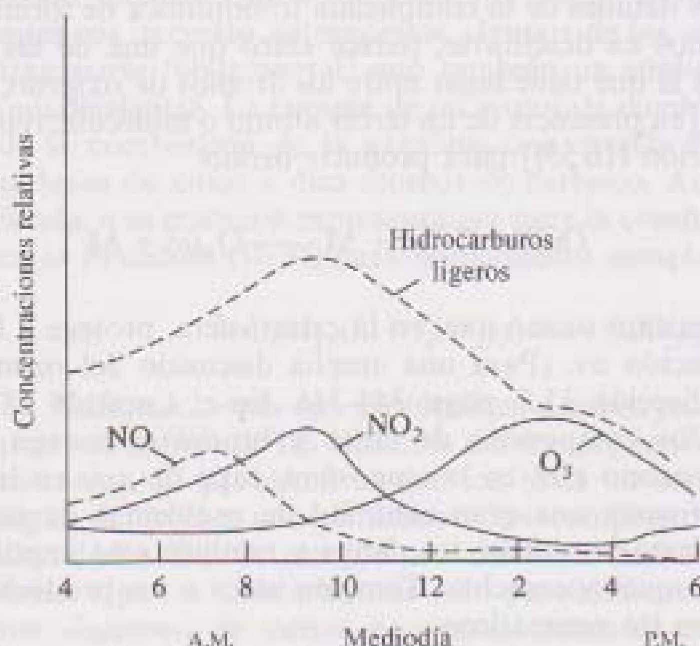


Figura 16.12. Variación diaria de los contaminantes primarios (líneas de trazos) y secundarios (líneas continuas) en el neblumo fotoquímico. [Ref. 21.]

Medidas para el control de la incidencia del neblumo han sido difíciles de ingeniar y más difíciles de poner en práctica. El Acta de Aire Limpio de 1967 y las posteriores enmiendas de 1970 y 1977, estableció límites para las emisiones de gases. A continuación, se han realizado modificaciones en los MCI y su sistema de escape. Entre éstas, la principal es la utilización de un catalizador que oxida completamente los hidrocarburos a dióxido de carbono y agua. Anteriormente, utilizaban compuestos caros de platino y paladio, aunque recientes mejoras podrían hacer este sistema obsoleto. El catalizador de paladio-platino necesitaba la eliminación de los compuestos de plomo antidetonantes de la gasolina. (Para una discusión de la contaminación del plomo, mira el Capítulo 15, págs. 470, y págs. 471-474.)

El control de los óxidos de nitrógeno de los tubos de escape de los

automóviles parece ser un problema más difícil, aunque se han diseñado varios sistemas catalíticos para disociar el NO en nitrógeno y oxígeno moleculares. Si queremos solucionar de una manera satisfactoria el problema del neblumo fotoquímico debe efectuarse una intensa investigación básica y aplicada de los detalles de la química del nitrógeno en este medio.

RESUMEN

Aunque no se conocieron tan pronto como el carbono, estaño y plomo, todos los elementos del Grupo 5A fueron descubiertos antes de la fundación de los Estados Unidos. El antimonio se conocía desde la antigüedad y fue un secreto protegido de los alquimistas. Asimismo, el arsénico se menciona en la literatura mística de la alquimia, aunque a menudo, su descubrimiento se atribuye a Alberto Magno debido a sus exhaustivas descripciones del elemento. El fósforo se aisló de la orina humana un siglo antes de que fuera descubierto en los huesos y en la roca fosfato. Probablemente, el bismuto se conocía bastante antes de que Geoffrey lo describiera exhaustivamente, aunque normalmente él aparece como su descubridor. El nitrógeno fue descubierto por el flogista D. Rutherford.

Con el Grupo 5A regresamos hacia propiedades de grupo más uniformes. El nitrógeno, primer gas que encontramos en el recorrido del grupo, ni con mucho se concatena tan bien como el carbono, aunque es singular en el grupo por su: 1) gran variedad de números de oxidación; 2) gran facilidad para formar enlaces $p\pi$, y 3) incapacidad para utilizar los orbitales d para expandir su octete. Por el contrario, el fósforo expande su octete utilizando orbitales d. Los fosfacenos combinan la facilidad $p\pi$ del nitrógeno con la capacidad $d\pi$ del fósforo. El efecto del par inerte es evidente en el aumento de la estabilidad del estado de oxidación $+3$ al descender en el grupo. La línea metal-no metal se ha movido a una posición todavía más baja en este grupo, en el que el bismuto es el único metal.

Un estudio de los hidruros, óxidos, hidróxidos y haluros pone de manifiesto los componentes de la red de ideas. Los hidruros de nitrógeno y fósforo acentúan la singularidad del elemento más ligero. A diferencia del amoníaco, polar, la fosfina es no polar y una base más débil, que no es capaz de formar enlaces de hidrógeno. La arsina es menos estable que la fosfina y su descomposición es la base del test criminológico de Marsh para detectar la presencia de arsénico.

Los óxidos de nitrógeno están caracterizados por enlaces $p\pi$-$p\pi$, aunque los de fósforo tienen fuertes enlaces sencillos P—O y dobles P═O ($d\pi$-$p\pi$). El pentóxido de difósforo es el anhídrido del ácido fosfórico, ácido triprótico denso, siruposo capaz de formar por condensación ácidos poliméricos meta y polifosfóricos y sus correspondientes fosfatos. El trióxido de difósforo es el anhídrido del diprótico ácido fosforoso y los correspondientes fosfitos. El arsénico tiene óxidos y sus correspondientes ácidos similares, pero el antimonio y bismuto empiezan a manifestar propiedades básicas. El hidróxido de bismuto es la única verdadera base en el grupo. De nuevo, los haluros

muestran la singularidad del nitrógeno y el aumento de la estabilidad del número de oxidación +3 al descender en el grupo.

El estudio de los números de oxidación del nitrógeno comienza con los nitruros y el amoníaco (−3). Los nitruros binarios son muy parecidos a los hidruros y óxidos en que pueden ser iónicos, covalentes o intersticiales. El amoníaco es una conocida base, piramidal y con enlace de hidrógeno; las sales de amonio son muy parecidas a las de potasio y rubidio, excepto en que el ion amonio es un ácido débil. La hidracina (−2) está estrechamente relacionada con el amoníaco y es tan excelente agente reductor que se utiliza en los combustibles para cohetes. La hidroxilamina contiene nitrógeno en el estado de oxidación −1. El óxido nitroso (+1), gas de la risa, fue el primer anestésico. El óxido nítrico (+2), es una especie con un número impar de electrones. El trióxido de dinitrógeno es el anhídrido del ácido nitroso (+3), un ácido débil que produce nitritos por reacción con bases. El dióxido de nitrógeno (+4), otra especie con un número impar de electrones, es un gas marrón-rojizo de gran importancia en el medio ambiente. El pentóxido de dinitrógeno es el anhídrido del ácido nítrico (+5), actualmente uno de los productos químicos más importantes en el mundo.

Las reacciones y compuestos de aplicación práctica incluyen tres agentes (relámpago, bacteria y ser humano) para la fijación del nitrógeno; los nitratos como fertilizantes, explosivos y aditivos en los alimentos; los nitritos como aditivos en los alimentos; las formas alotrópicas del fósforo y el azufre en las cerillas; y fosfatos en fertilizantes, productos de la levadura, bebidas refrescantes y dentífricos. El proceso Haber produce amoníaco a partir de los gases nitrógeno e hidrógeno. Alteró la historia del mundo y continúa siendo de gran importancia en la industria alimentaria. Los nitratos han sido importantes en explosivos tales como la pólvora, nitroglicerina, TNT y en dispositivos modernos debido a los productos con enlaces muy fuertes que se forman por la detonación.

Los dos tipos principales de neblumo son el de Londres y el fotoquímico. El neblumo de Londres contiene humo, niebla y óxidos de azufre aunque está cediendo ante las actuales medidas de control. El neblumo fotoquímico comienza con los contaminantes primarios (hidrocarburos ligeros, monóxido de carbono y óxido nítrico) emitidos por los automóviles. La acción del sol produce los contaminantes secundarios (dióxido de nitrógeno, ozono y otros oxidantes). Se pueden inspeccionar el aumento y descenso diarios de las concentraciones de estos materiales. Las medidas de control se han concentrado en la eliminación de monóxido de carbono e hidrocarburos ligeros y en la redisociación del óxido nítrico a nitrógeno y oxígeno moleculares. La investigación básica y aplicada debe continuar con objeto de conseguir un mayor conocimiento de la producción y control del neblumo fotoquímico.

PROBLEMAS

16.1. Basándote en la lectura de este capítulo, cita tres ejemplos diferentes de elementos o compuestos que hacen que los miembros del Grupo 5A reciban el nombre de pnicógenos.

16.2. Busca el término *iatroquímica.* ¿Qué conexión podrías imaginar que existe entre alquimistas e iatroquímicos?

16.3. Una receta típica para la producción de antimonio metálico sería calcinar la estibinita, Sb_2S_3, al óxido y después reducirlo al metal. Escribe las ecuaciones para esta receta.

16.4. Escribe las ecuaciones de las reacciones del oropimente, As_2S_3, con cáscaras de huevo ($CaCO_3$), y a continuación con carbón vegetal.

16.5. Escribe una ecuación para la reacción del blanco y ceroso «fuego frío» de Brandt con el aire deflogisticado de Priestley.

16.6. Daniel Rutherford tuvo algunas dificultades en flogisticar completamente su nuevo aire. Dejó un ratón vivo en aire común hasta que murió. Después, quemó una vela y fósforo en este aire, y finalmente trató el producto con una base fuerte. Describe en términos de la química moderna las reacciones que llevó a cabo.

16.7. Identifica y discute algunas irregularidades en los radios, energías de ionización, afinidades electrónicas y electronegatividades de los pnicógenos.

16.8. Dibuja las estructuras según la teoría VSEPRT de la hidracina y del etanol y discute la razón por la que el enlace N—N se considera más débil que el enlace C—C.

16.9. Describe la molécula de N_2 utilizando la teoría de Lewis y la del enlace de valencia. En caso necesario utiliza diagramas explicativos.

16.10. El $P(SiH_3)_3$ es piramidal, mientras que el $N(SiH_3)_3$ es plano. Discute estas estructuras en función de la facilidad de formar enlaces *pπ-dπ*.

16.11. Los óxidos de la fosfina, R_3PO, tienen la distancia de enlace P—O menor que la correspondiente a un enlace sencillo. Dibuja las estructuras de Lewis, VSEPRT y VBT de estos compuestos. Basándote en estas estructuras, discute la infrecuente corta distancia del enlace P—O.

16.12. Los isocianatos, OCN^-, no tienen análogos de fósforo. Dibuja las estructuras de Lewis, VSEPRT y VBT para este ion y discútelas en términos del principio de singularidad.

16.13. Los ciclofosfacenos, $R_4P_2N_2$, se sintetizaron por primera vez a mediados de la década de los ochenta. Son moléculas planas con distancias P—N prácticamente iguales. Dibuja los diagramas de Lewis, VSEPRT y VBT para este tipo de moléculas. ¿Qué orbitales del nitrógeno y fósforo se utilizarán en el enlace?

16.14. Dibuja los diagramas de Lewis, VSEPRT y VBT del ion fosfonio, PH_4^+.

16.15. Considera al amoníaco y a la fosfina actuando como ácidos para producir las correspondientes bases conjugadas EH_2^-. ¿Cuál sería el ácido más fuerte, el NH_3 o el PH_3? Justifica brevemente tu respuesta.

16.16. Como se mencionó en el Capítulo 10, el óxido de deuterio, D_2O, se prepara por la electrólisis del agua. ¿Cómo prepararías el compuesto D_3PO_4?

16.17. ¿Cuál sería el ácido más fuerte, el ácido fosfórico o el arsénico? Incluye la estructura de estos ácidos en tu respuesta.

16.18. ¿Cuál sería el ácido más fuerte, el ácido fosfórico o el fosforoso? Discute brevemente tu respuesta.

16.19. Cuando la concentración de ácido fosfórico en solución disminuye por debajo del 50 por 100, el enlace de hidrógeno entre las moléculas de ácido se reemplaza

por un enlace entre las moléculas de ácido y las de agua. Dibuja un diagrama mostrando ambos tipos de interacciones.

16.20. Escribe la fórmula de:

(*a*) Hidrógeno fosfato de sodio.
(*b*) Dihidrógeno fosfito de amonio.
(*c*) Dihidrógeno pirofosfato de potasio.
(*d*) Hidrógeno fosfito de calcio.

16.21. Nombra los siguientes ácidos y sales:

(*a*) KH_2PO_4.
(*b*) $Ca(H_2PO_4)_2$.
(*c*) $Mg_2P_2O_7$.
(*d*) $NaH_3P_2O_5$.

16.22. Determina la fórmula del ácido que resulta cuando un ácido fosfórico y uno fosforoso condensan. ¿Cuántos protones ácidos tendría esta molécula?

16.23. ¿Cuántos protones ácidos hay en los ácidos tripolifosfórico y tripolifosforoso? Dibuja las estructuras de estos ácidos que justifiquen tu respuesta.

16.24. El ácido hipofosforoso, H_3PO_2, es un ácido débil, monoprótico. Dibuja una estructura para esta molécula y discute por qué sólo un hidrógeno es ácido.

16.25. Determina la fórmula del hipofosfito de sodio.

16.26. Dibuja las estructuras de los ácidos arsenioso y arsénico.

16.27. Nombra los siguientes compuestos:

(*a*) NaH_2AsO_4.
(*b*) Ag_3AsO_3.
(*c*) $(NH_4)_3AsO_4$.

16.28. Escribe las fórmulas para los siguientes compuestos:

(*a*) Acido antimonioso.
(*b*) Hidrógeno arsenito de cobre(II).
(*c*) Dihidrógeno arseniato de amonio.

16.29. El sólido PCl_5 está realmente constituido por unidades $[PCl_4^+][PCl_6^-]$. Describe la forma esperada del catión y del anión en el sólido.

16.30. Escribe una ecuación para la preparación de trifluoruro de nitrógeno a partir del amoníaco.

16.31. ¿Cómo prepararías el tricloruro y trifluoruro de fósforo? Escribe ecuaciones en tu respuesta.

16.32. ¿Cómo prepararías los trihaluros de arsénico y bismuto? Escribe ecuaciones en tu respuesta.

16.33. Identifica la hibridación de cada átomo de boro y nitrógeno en la molécula de la borazina, $B_3N_3H_6$, mostrada en la Figura 16.7. ¿Esperarías encontrar un esquema similar de enlace en el correspondiente compuesto de boro-fósforo? ¿Por qué?

16.34. Discute las semejanzas y diferencias entre el fosfaceno trímero, $P_3N_3Cl_6$, y la hexacloroborazina, $B_3N_3Cl_6$.

16.35. Dibuja un diagrama mostrando la estructura del amoníaco líquido. Asegúrate de que la geometría de las moléculas individuales de amoníaco es correcta y que los enlaces de hidrógeno están correctamente señalados.

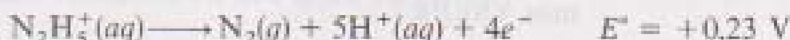
16.36. Dibuja un diagrama mostrando la estructura de una solución de amoníaco en agua. Asegúrate de que las geometrías del agua, amoníaco y todos los iones son correctas y que los enlaces de hidrógeno están correctamente señalados.

16.37. Asigna los números de oxidación a los átomos de la Ecuación (16.20), reproducida a continuación. ¿Cuáles, si los hay, han sido oxidados o reducidos?



$$(NH_4)_2Cr_2O_7(s) \longrightarrow N_2(g) + 4H_2O(g) + Cr_2O_3(s)$$

16.38. La hidracina se utiliza como agente reductor. Como se muestra a continuación, en solución ácida el ion hidrazonio se oxida a N_2.



$$N_2H_5^+(aq) \longrightarrow N_2(g) + 5H^+(aq) + 4e^- \qquad E^\circ = +0{,}23\ V$$

(*a*) ¿Podría utilizarse una solución acuosa ácida de hidracina para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+}?
(*b*) ¿Y el MnO_4^- a Mn^{2+}?

16.39. El potencial normal de reducción de la hidracina en solución básica se da a continuación. ¿Podría utilizarse la hidracina en solución básica para reducir el MnO_4^- a MnO_2?



$$N_2(g) + 4H_2O + 4e^- \longrightarrow N_2H_4(aq) + 4OH^-(aq) \qquad E^\circ = -1{,}16\ V$$

16.40. Discute la probabilidad de formación de enlaces de hidrógeno en la hidroxilamina sólida, NH_2OH. Incluye un diagrama en tu discusión.

16.41. Calcula el porcentaje en peso de oxígeno en el óxido nitroso. Compara su valor con el del aire. ¿Permiten tus cálculos afirmar el hecho experimental de que una vela brilla más en óxido nitroso?

16.42. Ajusta la reacción mostrada a continuación en la que el óxido nitroso se desproporciona, en solución ácida, a dinitrógeno y óxido nítrico. Utiliza los potenciales normales de reducción dados, para determinar si la reacción de desproporción ocurriría realmente en condiciones estándar.



$$N_2O \xrightarrow{\text{ácido}} N_2 + NO$$



$$2e^- + N_2O + 2H^+ \longrightarrow N_2 + H_2O \qquad E^\circ = +1{,}77\ V$$



$$2e^- + 2NO + 2H^+ \longrightarrow N_2O + H_2O \qquad E^\circ = +1{,}59\ V$$

16.43. El ácido hiponitroso es una molécula simétrica de fórmula $N_2(OH)_2$. Dibuja los diagramas de Lewis, VSEPRT y VBT de esta molécula. Incluye los ángulos de enlace estimados en la molécula y la hibridación de los átomos de nitrógeno y oxígeno. Determina también los números de oxidación de los átomos de nitrógeno en esta molécula.

16.44. El ΔS° a 298 K para la reacción de los gases diatómicos oxígeno y nitrógeno dando lugar a óxido nítrico es 24,7 J/(mol · K). El aumento en la producción de óxido nítrico ¿se favorece o se desvaforece a altas temperaturas? Discute brevemente tu respuesta.

16.45. El ΔH° de la dimerización del NO a N_2O_2 es −57,2 kJ/mol. Discute brevemente la naturaleza exotérmica de la reacción relacionándola con las energías de enlace.

16.46. Dibuja los diagramas de Lewis, VSEPRT y VBT del N_2O_2. Incluye los ángulos de enlace estimados en la molécula y la hibridación de los átomos de nitrógeno y oxígeno.

16.47. La estructura asimétrica del trióxido de nitrógeno dada en la Tabla 16.6 puede transformarse en una estructura simétrica O—N—O—N—O exponiendo la forma ordinaria a una radiación de longitud de onda 720 nm. Escribe las estructuras de Lewis, VSEPRT y VBT para la estructura simétrica. En tu diagrama VSEPRT incluye los ángulos de enlace estimados.

16.48. Comenta los ángulos de enlace O—N—O esperados en el NO_2^+ (ion nitronio), NO_2 (dióxido de nitrógeno) y NO_2^- (nitrito). Justifica tu respuesta con diagramas VSEPRT.

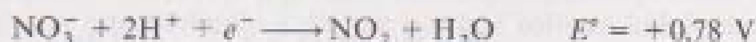
16.49. Ajusta la ecuación mostrada a continuación en la que el dióxido de nitrógeno se desproporciona en solución acida a ácido nitroso e iones nitrato. Utiliza los potenciales normales de reducción dados, para determinar si la reacción de desproporción ocurriría realmente en condiciones estándar.



$$NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_2 + NO_3^- + H^+$$



$$NO_2 + H^+ + e^- \longrightarrow HNO_2 \qquad E^\circ = 1{,}10\ V$$



$$NO_3^- + 2H^+ + e^- \longrightarrow NO_2 + H_2O \qquad E^\circ = +0{,}78\ V$$

16.50. Escribe una ecuación ajustada mostrando la acción del agua sobre el pentóxido de dinitrógeno para formar ácido nítrico. ¿Es una ecuación redox? ¿Por qué?

16.51. Además de oxidar y disolver una gran variedad de metales, el ácido nítrico también puede oxidar no metales como el azufre (S_8) y fósforo (P_4) a los correspondientes sulfatos y fosfatos. Escribe ecuaciones ajustadas representando estos procesos.

16.52. La red de ideas (Figura 16.2) indica que los elementos situados en el lado derecho de la tabla periódica tienden a ser buenos agentes oxidantes. Utilizando la química del nitrógeno como ejemplo, discute por qué esto supone una excesiva generalización.

16.53. Escribe las reacciones ajustadas para la acción del ácido nítrico concentrado sobre el aluminio metálico y del ácido nítrico diluido sobre el hierro.

16.54. El pentóxido de fósforo se puede utilizar para deshidratar el ácido nítrico. Escribe una ecuación para representar esta reacción.

16.55. Dibuja los diagramas de Lewis, VSEPRT y VBT del ion simétrico cianamida, CN_2^{2-}.

16.56. Piensa despacio sobre las condiciones experimentales descritas para el proceso Haber en la Ecuación (16.49). ¿Pueden explicarse estas altas temperaturas y presiones desde un punto de vista termodinámico? Si no, ¿qué otros factores se deben considerar para explicar estas condiciones?

16.57. Escribe una reacción para la oxidación de (*a*) P_4 y (*b*) P_4S_3 por el ion clorato, ClO_3^-.

16.58. Especula sobre la naturaleza de los enlaces P═S encontrados en la mayoría de los sulfuros de fósforo.

16.59. En la levadura y varias mezclas de bizcochos, los agentes de mezcla incluyen fosfato monocálcico, $Ca(H_2PO_4)_2$. Explica este nombre. ¿Qué otro nombre sugerirías?

16.60. Antes de la invención de la levadura química, se utilizó una combinación de cremor tártaro ($KHC_4H_4O_6$) y bicarbonato de sodio para esponjar el pan. Escribe una ecuación para este proceso.

16.61. Escribe una ecuación para la eliminación del fluoruro soluble cuando el fluoruro de sodio se mezcla con hidrógeno fosfato de calcio dihidratado.

16.62. Especula sobre la naturaleza del ion monofluorofosfato, PO_3F^{2-}. ¿Con qué ion fosfato es isoelectrónico?

16.63. Explica brevemente con tus propias palabras las variaciones diarias de la concentración de los contaminantes primarios y secundarios en el neblumo fotoquímico recogidas en la Figura 16.12.

CAPITULO

17

AZUFRE, SELENIO, TELURO Y POLONIO

Los elementos del Grupo 6A se conocen colectivamente como los *calcógenos*, un nombre que significa «productores de cobre». El nombre, ciertamente, es apropiado para el azufre, ya que el sulfuro de cobre es una mena primaria de cobre. El selenio y el teluro también se encuentran en combinación con los metales de acuñación (cobre, plata y oro) y son consecuentes con el nombre del grupo. El polonio y el oxígeno, por otro lado, no se catalogan tan bien por esta denominación. El polonio es otro de aquellos congéneres altamente radiactivos y pesados que nos recuerdan al francio y al radio de los Grupos 1A y 2A. El oxígeno es uno de los mejores ejemplos de un elemento singular, cabeza del grupo. De hecho, es tan especial que hemos decidido tratarlo en el Capítulo 11 como una introducción del viaje por los grupos. La química del oxígeno se mencionará aquí como un punto de partida para la discusión de sus congéneres más pesados.

Las dos primeras secciones de este capítulo son las habituales sobre: 1) el descubrimiento y la separación de los elementos, y 2) la aplicación de la red de ideas a la química del grupo. La tercera sección, necesaria debido a la gran capacidad del azufre para formar cadenas, se centra en los alótropos y en los compuestos que presentan enlaces elemento-elemento. La siguiente es una sección corta sobre los relativamente nuevos y potencialmente útiles nitruros de azufre. Las reacciones y compuestos de importancia práctica de la cuarta sección incluyen las pilas de sodio-azufre, las propiedades fotoeléctricas del selenio y del teluro y el producto químico comercial más importante del mundo, el ácido sulfúrico. El tema seleccionado para tratar en profundidad es la producción, efectos y posible control de la lluvia ácida.

17.1. DESCUBRIMIENTO Y SEPARACION DE LOS ELEMENTOS

En la Figura 17.1 se muestran las fechas del descubrimiento de todos los calcógenos, incluyendo al oxígeno. Sólo se conoce desde la antigüedad al azufre. El oxígeno lo descubrió Priestley (y Scheele por separado) a comienzos de la década de 1770, el teluro a comienzos de la década de 1780, el selenio en 1817 y el polonio finalizando casi el siglo XIX.

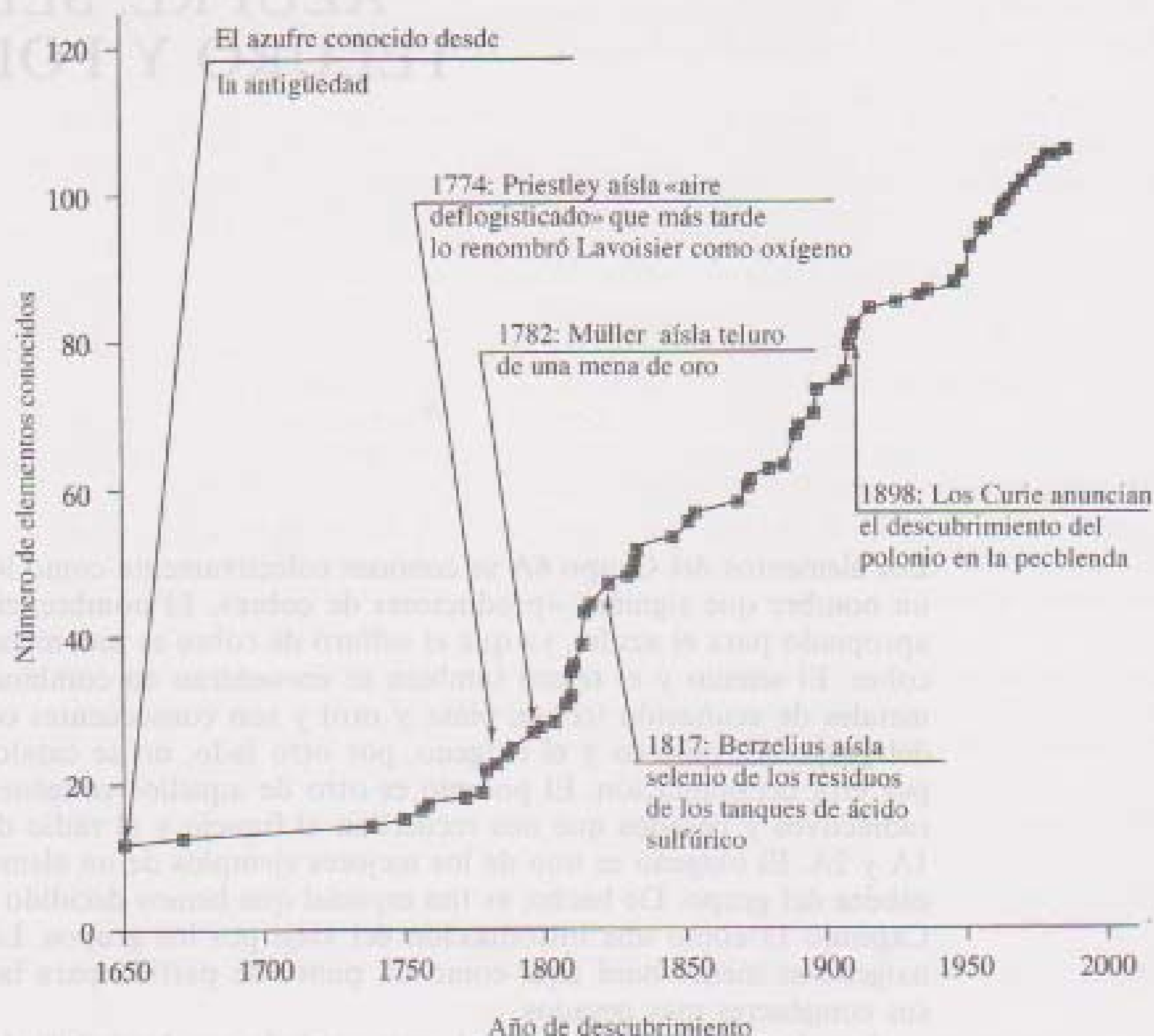


Figura 17.1. Las fechas del descubrimiento de los elementos del Grupo 6A superpuestas en la gráfica del número de elementos conocidos frente al tiempo.

Azufre

En el libro del *Génesis* 19:24 se describe la destrucción de Sodoma y Gomorra por azufre, que literalmente significa «piedra que quema». El término sobrevive gracias a los discursos de «fuego y azufre» que nos advierten que ¡el comportamiento inaceptable será castigado con una residencia permanente en un lugar muy caliente e ígneo! La piedra de azufre es la antigua denominación

de azufre, y ambos nombres, en tiempos diferentes, se han utilizado como términos generales para sustancias combustibles. En 1774, Lavoisier reconoció que el aire deflogisticado de Priestley era un nuevo elemento. Asimismo, en 1777, el francés reclamó el mismo status para el azufre pero fue recusado por Humphry Davy quien, hasta 1809, mantuvo que contenía tanto hidrógeno como el nuevo oxígeno. La naturaleza elemental del azufre parece que nunca se ha rebatido después de un estudio publicado por Gay-Lussac y Thénard en 1809.

Este sólido amarillo inodoro e insípido se puede encontrar en forma libre en zonas volcánicas y en fuentes termales. El sulfuro de hidrógeno, por otra parte, tal y como podría testimoniar cualquiera que haya estado en un laboratorio de química de un instituto o en el Parque Nacional de Yellowstone, ciertamente no es inodoro. Pero el sulfuro de hidrógeno no es sólo una molestia inconveniente. Es una «fuente» tan importante de gas natural que este material, que por otro lado arde limpiamente, no se puede utilizar como combustible. A finales de la década de 1880 el joven emigrante alemán Herman Frasch patentó un método para recuperar azufre de los vastos depósitos de gas natural que se encontraban en Louisiana y Texas. A comienzos de la década de 1890 continuó hasta perfeccionar un método, todavía llamado proceso Frasch, para recuperar azufre de los enormes depósitos bajo los pantanos y las arenas movedizas de Louisiana. Inventó una forma para bombear agua sobrecalentada a unos quinientos pies[1] o más por debajo de estos depósitos, en donde se fundía el azufre y era forzado a llegar a la superficie como un líquido amarillo-brillante. El método de Frasch ha sido sustituido gradualmente por nuevos métodos de recuperación de azufre a partir de petróleo y de gas natural.

El azufre ha encontrado diversas aplicaciones durante los siglos en los que se ha conocido. Homero se refiere a su uso como fumigante en la Grecia clásica. Era el componente primario de la pólvora, que se utilizó por primera vez en el siglo XIII (ver Capítulo 16, pág. 518), y de las cerillas que surgieron en 1800 (ver Capítulo 16, págs. 519-521). A finales de la década de 1830, Charles Goodyear descubrió un método para calentar una mezcla de azufre y caucho para producir un producto seco, flexible, inmensamente versátil. (Goodyear no obtuvo beneficios de su descubrimiento, lo que hoy conocemos como la vulcanización del caucho. Murió pobre. Benjamin Goodrich, en la década de 1870, hizo su fortuna produciendo y comercializando productos de caucho vulcanizado.) La aplicación más importante y más extendida del azufre es para fabricar ácido sulfúrico, que se describió por primera vez hacia el 1300. Discutiremos la producción y las aplicaciones del ácido sulfúrico en la Sección 17.5.

Teluro y selenio (Tierra y Luna)

Franz Joseph Müller era un director de varias minas de oro en Transylvania (oeste de Rumanía) a finales del siglo XVIII. «Aurum problematicum», era una mena blanco azulada de oro, que como su propio nombre indica, era

[1] Pie = 30,48 cm.

particularmente difícil de analizar en aquel tiempo. Müller tomó el reto que planteaba esta mena y, en 1782, aisló de ella un metal, que, debido a su gravedad específica, identificó como antimonio. Curiosamente, observó que el metal ¡olía a rábanos!

En 1798 Martin Klaproth, que había descubierto y nombrado anteriormente al uranio, aisló el mismo metal blanco-plateado de esa problemática mena. Klaproth, sin embargo, reconoció que tanto él como Müller habían aislado un nuevo elemento para el cual sugirió el nombre de *teluro*, que significa «tierra». Reconoció y agradeció el trabajo anterior de Müller a quien, por tanto, se le considera su descubridor. Posteriormente se descubrió que el teluro aparece ocasionalmente como elemento libre pero la mayoría de las veces se encuentra como telururo de oro. Curiosamente, los trabajadores que procesan esta mena y el metal que se deriva de ella adquieren un olor parecido al del ajo en su aliento, una circunstancia a la que nos referimos (bastante respetuosamente pero con cierta lisonjería) como aliento a teluro.

El selenio lo descubrió en 1817 Jöns Jakob Berzelius. Recuerda que anteriormente habíamos resaltado otras contribuciones de este famoso químico sueco. (Inventó los símbolos modernos de los elementos en 1813, fue el mentor del joven Arfwedson cuando el joven descubrió el litio en 1817, intentó dividir todos los compuestos en orgánicos o inorgánicos, y aisló silicio en 1824.) Berzelius descubrió un precipitado marrón rojizo en los tanques de ácido sulfúrico de los equipos que él había puesto a punto. Este material también tenía un olor muy fuerte a rábanos podridos o a repollo que al principio le llevó a creer que era teluro. Posteriormente, sin embargo, probó que había aislado un nuevo elemento muy relacionado con el teluro al que denominó apropiadamente *selenio*, del griego *selene* de «luna». Resultó ser el selenio el que huele como rábanos y que cantidades traza de él le dan ese olor al teluro.

Berzelius también descubrió o codescubrió el cerio y el torio y fue el primero en aislar zirconio. Determinó los pesos atómicos de casi todos los elementos conocidos hasta el momento, escribió un libro de texto extremadamente bien considerado, y en general fue el químico más influyente de su tiempo. Tuvo tanta fama que se hicieron medallones de selenio con su retrato y aunque hay muy pocos, todavía hoy se pueden encontrar.

Polonio

Ya hemos discutido (Capítulo 13, págs. 403-405) las circunstancias en torno al descubrimiento del polonio y del radio por Pierre y Marie Curie. El trabajo del polonio fue, de alguna forma, el más desafiante. El polonio era mucho menos abundante que el radio en las menas de uranio disponibles para los Curie. Además, el polonio 210 tiene una vida media de sólo 138,4 días, mientras que la del radio 226 es de mil seiscientos años. Se añade una dificultad todavía mayor, la coprecipitación de los compuestos de polonio con los del bismuto. Esta conexión Po-Bi llevó a los Curie a intentar separar polonio basándose en la química del Grupo 5A. Sólo después de esto el polonio se

identificó adecuadamente con el Grupo 6A. Por último, como si todo lo anterior no fuera suficiente, se demostró que cantidades traza de los compuestos de polonio se adherían al material de vidrio, provocando que la radiactividad apareciera y desapareciera, lo que debió ser el hecho más frustrante. Sin embargo, en 1898, los Curie se sintieron lo suficientemente seguros de su trabajo como para anunciar su descubrimiento del polonio, llamado así por la patria de Marie.

El polonio es un fuerte emisor alfa. Una muestra de medio gramo alcanza temperaturas de hasta 500 °C debido a esta radiación. Tanto el calor como la radiación descomponen los compuestos que contienen polonio y complican en gran medida su caracterización. Aunque ocurre ocasionalmente, todavía es descorazonador observar el hecho de que esta radiación provoca un halo azul en el aire que rodea las muestras de polonio. En 1934, se desarrolló un método de preparación de polonio 210 por bombardeo de neutrones al bismuto 209. Se representa en la Ecuación (17.1):



$$^{209}_{83}\text{Bi} + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{210}_{83}\text{Bi} \xrightarrow{\beta^-} {}^{210}_{84}\text{Po} + {}^{0}_{-1}e \qquad (17.1)$$

Se conocen veintisiete isótopos del polonio, ninguno de ellos estable, sólo el polonio 210 se ha producido en cantidades suficientes (miligramos) para investigaciones químicas. Debido a su capacidad para autoquemarse, el polonio es una fuente potencial de calor ligera para estaciones espaciales y lunares.

17.2. PROPIEDADES FUNDAMENTALES Y LA RED DE IDEAS

La Figura 17.2 muestra los elementos del Grupo 6A sobreimpresos en la red de ideas. Antes de considerar algunos hidruros, óxidos y haluros representativos analizaremos brevemente la posición de cada componente de la red en relación con los calcógenos. Comenzando como siempre con la ley periódica, no nos sorprende ver que propiedades tales como energía de ionización, afinidad electrónica, electronegatividad y variación del radio (todas se muestran junto con otras propiedades fundamentales en la Tabla 17.1) varían mucho en relación a lo que se esperaba. La separación metal-no metal ha ido descendiendo en cada grupo que hemos considerado, así resulta que el polonio, aunque radiactivo y difícil de trabajar con él, resulta ser el único elemento que se aproxima un poco al carácter metálico. También resulta que el grupo de los óxidos comienza a acidificarse fuertemente pero se vuelven menos ácidos según descendemos en el grupo. Mientras en la Figura 17.2 se indica que sólo el polonio se ve influenciado directamente por el efecto del par-inerte, el estado de oxidación +6 decrece su estabilidad invariablemente según se desciende en el grupo, hasta que, como se esperaba, es muy raro en el polonio. Dado que el efecto diagonal se nombró por última vez en la química del Grupo 4A, sólo hemos dejado por tratar el principio de singularidad y el potencial normal de reducción.

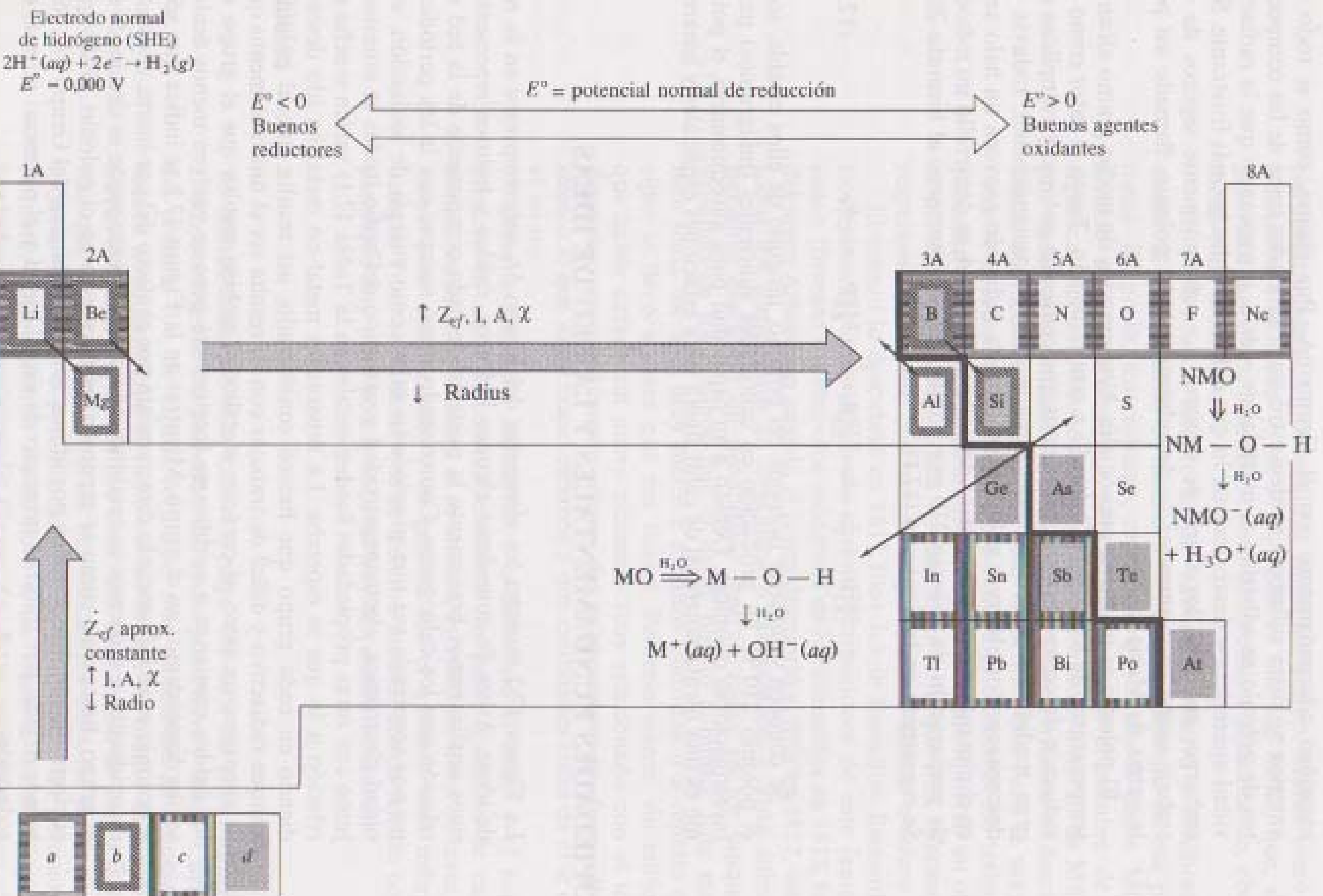


Figura 17.2. Los elementos calcógenos (Grupo 6A) sobreimpresos en la red de ideas interrelacionadas, incluyendo las tendencias con las propiedades periódicas, el carácter ácido-base de los óxidos metálicos y no metálicos, tendencias de los potenciales normales de reducción, (*a*) el principio de singularidad, (*b*) efecto diagonal, (*c*) efecto del par inerte y la (*d*) división metal-no metal.

Tabla 17.1. Las propiedades fundamentales de los elementos del Grupo 6A. [Ref. 24]

	Oxígeno	Azufre	Selenio	Teluro	Polonio
Símbolo	O	S	Se	Te	Po
Número atómico	8	16	34	52	84
Isótopos naturales, A/% abundancia	^{16}O/99,76 ^{17}O/0,037 ^{18}O/0,204	^{32}S/95,0 ^{33}S/0,76 ^{34}S/4,22 ^{36}S/0,014	^{74}Se/0,87 ^{76}Se/9,02 ^{77}Se/7,58 ^{78}Se/23,52 ^{80}Se/49,82 ^{82}Se/9,19	^{120}Te/0,089 ^{122}Te/2,46 ^{123}Te/0,87 ^{124}Te/4,61 ^{125}Te/6,99 ^{126}Te/18,71 ^{128}Te/31,79	^{210}Po(100)[a]
Número total de isótopos	8	10	17	21	27
Peso atómico	16,00	32,07	78,96	127,6	(210)
Electrones de valencia	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Punto de fusión/punto ebullición °C	−218/−183	112/444	217/685	450/990	254/962
Densidad, g/cm^3	1,43 (g/litro)	2,07[b]	4,79	6,24	9,32
Radio covalente Å	0,73	1,02	1,16	1,36	
Radio iónico, Shannon-Prewitt, Å (N.C.)	—	0,43(6)	0,56(6)	(+6)0,70(6) (+4)1,11(6)	(+6)0,81(6) (+4)1,08(6)
Electronegatividad de Pauling	3,5	2,5	2,4	2,1	2,0
Densidad de carga (carga/radio iónico), unidad de carga/Å	—	14	11	(+6)8,6 (+4)3,60	(+6)7,4 (+4)3,70
$E°$,[c] V	1,23	0,14	−0,11	−0,69	−1,0
Estados de oxidación	−1, −2	−2 a +6	−2 a +6	−2 a +6	−2 a +6
Energía de ionización kJ/mol	1.314	1.000	941	870	814
Afinidad electrónica, kJ/mol	−142	−200	−195	−190	NA
Descubierto por/fecha	Priestley 1774	Antigüedad	Berzelius 1817	Müller 1782	Curie 1898
prc[d] O_2		SO_2	SeO_2	TeO_2	PoO_2
Carácter ácido-base del óxido	Acido	Acido	Acido	Anfótero	
prc N_2	NO, NO_2	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
prc halógenos	O_2F_2	SF_4, SF_6 S_2Cl_2 S_2Br_2	SeX_4 SeF_6 Se_2Cl_2, Se_2Br_2	TeX_4 TeF_6	PoX_4 $PoCl_2$, $PoBr_2$
prc hidrógeno	H_2O	H_2S	H_2Se	Ninguno	Ninguno
Estructura cristalina	Cúbica	Ortogonal	Hexagonal	Hexagonal	Cúbica

[a] Isótopo radiactivo sólo disponible en cantidades de miligramo.
[b] Para ortorrómbico.
[c] $\frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$; $E \rightarrow H_2E$, E = S, Se, Te, Po (en solución ácida).
[d] prc = producto de reacción con.

Ya que la mayor parte del Capítulo 11 se dedicó a la química del oxígeno, el principio de singularidad parece ser mucho más patente e importante. La alta electronegatividad del oxígeno, su pequeño tamaño, su capacidad para formar enlaces $p\pi$ y su incapacidad para utilizar los orbitales d se combinan todos para hacerlo diferente del resto de sus análogos. Esto deja al azufre como el calcógeno más representativo. (Situación similar a la del fósforo, que era el más representativo en los elementos del Grupo 5A.) Como se esperaba, el azufre (de nuevo como el fósforo) forma interacciones $d\pi$ especialmente fuertes con una diversidad de elementos, lo que produce dobles enlaces fuertes y un gran número de compuestos con octetes expandidos. Quizá es un poco sorprendente después que el azufre sea el segundo después del carbono en

capacidad para concatenarse. Y lo que es más, su capacidad le lleva a una sección especial (17.3) en este capítulo, sobre los compuestos con enlaces elemento-elemento.

Los potenciales normales de reducción dados en la Tabla 17.1 corresponden a la reducción del elemento a su hidruro, como se muestra genéricamente en la Ecuación (17.2):



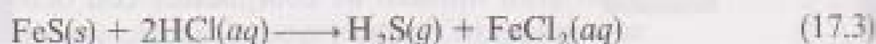
$$E + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2E \qquad \text{donde } E = O, S, Se, Te \text{ y } Po \qquad (17.2)$$

El valor de +1,23 V para el oxígeno concuerda con que el O_2 sea un excelente agente oxidante. (Presenta una fuerte tendencia a reducirse a agua y, por tanto, oxida fácilmente a las sustancias.) Para el azufre, el potencial normal de reducción es mucho menor (0,141 V) pero todavía es un valor positivo. Al azufre no se le considera particularmente como un buen agente oxidante. Según se desciende en el grupo, los potenciales de reducción aumentan su valor negativo, lo que concuerda con que los hidruros presenten una estabilidad decreciente en comparación con los elementos libres. Todo lo cual nos lleva a una discusión más detallada sobre los hidruros no concatenados seguidos de óxidos y haluros. Los compuestos concatenados se discuten en la Sección 17.4.

Hidruros

El sulfuro de hidrógeno es como el agua una molécula angular y covalente, pero por otro lado tiene poco más en común con el agua, son parientes lejanos. Sin embargo es el representativo de los otros hidruros del Grupo 6A. El olor característico del H_2S no se asocia vanamente con los huevos podridos. Cuando los huevos se echan a perder, las proteínas que contienen azufre se descomponen y producen pequeñas cantidades de H_2S gas. De una forma irónica, oler ligeramente a H_2S es un síntoma de buena salud. A altas concentraciones, este olor satura de tal forma el sentido del olfato que al poco tiempo nadie lo soporta. En este caso, las concentraciones de este gas, tan peligroso como el cianuro de hidrógeno, se vuelven peligrosas para la vida. El olor tan penetrante del H_2S hace que el de los otros hidruros, por comparación, parezca bastante agradable.

El sulfuro de hidrógeno puede prepararse directamente a partir de los elementos, pero se genera más fácilmente haciendo reaccionar diferentes sulfuros metálicos con ácidos fuertes. Las reacciones, como la representada en la Ecuación (17.3) para el sulfuro de hierro y ácido clorhídrico, se han empleado durante muchos años para generar H_2S gaseoso para análisis cualitativo. De hecho, los antiguos generadores Kipp, que todavía se encuentran en los rincones apartados de la mayor parte de los laboratorios de química, se diseñaron expresamente con el objetivo de producir H_2S de forma segura. (Si nunca has visto un generador Kipp, pregunta en tu departamento y averigua si alguien sabe dónde se puede encontrar uno.)



$$FeS(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow H_2S(g) + FeCl_2(aq) \qquad (17.3)$$

H_2S es un ácido diprótico débil con una $K_{a1} = 1{,}0 \times 10^{-7}$ y una $K_{a2} = 1{,}3 \times 10^{-13}$. El análogo H_2Se (K_{a1} = aproximadamente 10^{-4}), también se produce por la reacción de ácidos con distintos seleniuros de metales y por combinación directa de los elementos, es menos estable y un ácido más fuerte que el sulfuro de hidrógeno. El H_2Te y el H_2Po no se pueden producir directamente porque son muy inestables. El H_2Te (K_{a1} = aproximadamente 10^{-3}) es un ácido aún más fuerte que sus análogos más ligeros. Recuerda que el aumento de la fuerza ácida de los hidrácidos al descender en el grupo se explicó en el Capítulo 11 (págs. 342-343).

Oxidos y oxoácidos

El dióxido de azufre y el trióxido de azufre son dos de los óxidos de los no metales más importantes, se muestran en la Tabla 11.4 y se discutieron en el Capítulo 11 (págs. 335-336). Ambos se caracterizan por enlaces fuertemente deslocalizados S—O y son anhídridos de ácidos (ver Tabla 11.6).

El dióxido de azufre es un gas incoloro, tóxico, con un olor penetrante. Se produce cuando el azufre se quema al aire húmedo y es de importancia primordial en la formación de la lluvia ácida, como explicaremos más tarde. También es un producto secundario común cuando diversos sulfuros metálicos se «tuestan» (reaccionan con el oxígeno del aire) para convertirse en óxidos que pueden de nuevo reducirse a metal libre, como se muestra en las Ecuaciones (17.4) y (17.5).



$$2M^{II}S(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2MO(s) + 2SO_2(g) \qquad (17.4)$$



$$MO(s) + C(s) \longrightarrow M(s) + CO(g) \qquad (17.5)$$

Algunos sulfuros, por ejemplo, PbS, HgS, FeS_2, Sb_2S_3 y el más importante Cu_2S, reaccionan directamente con el oxígeno para producir el metal libre, como se muestra para el cobre en la Ecuación (17.6). En el laboratorio, el dióxido de azufre se genera añadiendo ácidos fuertes a los sulfitos como se representa en la Ecuación (17.7). Este gas se utiliza como agente blanqueante, aditivo alimentario para evitar el oscurecimiento y como fungicida y antioxidante en la industria del vino.



$$Cu_2S(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Cu(s) + SO_2(g) \qquad (17.6)$$



$$2HCl(aq) + Na_2SO_3(aq) \longrightarrow SO_2(g) + H_2O(l) + 2NaCl(aq) \qquad (17.7)$$

La estructura del dióxido de azufre se muestra en la Figura 17.3*a*. Se necesitan dos estructuras resonantes para explicar que los dos enlaces S—O sean iguales y de valor intermedio en energía y longitud comparados con los valores correspondientes de los enlaces S—O sencillos y dobles que se producen en otros compuestos. El híbrido resonante implica una densidad electrónica deslocalizada sobre los tres átomos de la molécula, como se muestra en la Figura 17.3*b*.

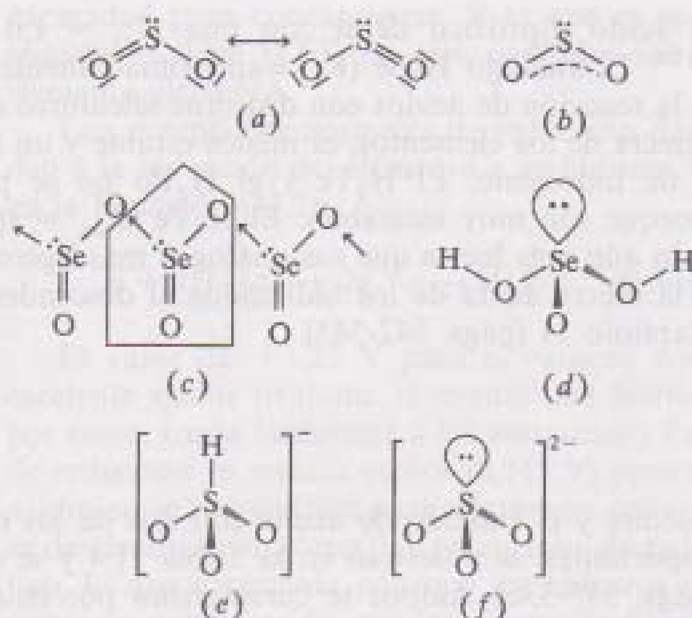


Figura 17.3. Estructuras de óxidos y oxoácidos seleccionados de azufre y selenio: (*a*) estructuras resonantes del dióxido de azufre, (*b*) híbrido resonante del dióxido de azufre (*c*) polímero en cadena del dióxido de selenio, (*d*) ácido selenioso, (*e*) bisulfito y (*f*) sulfito.

El dióxido de selenio, SeO_2, y el dióxido de teluro, TeO_2, son polímeros sólidos blancos que se originan al quemar los elementos libres en el aire. El SeO_2 es un polímero en cadena que contiene enlaces dativos fuertes entre los grupos, como se muestra en la Figura 17.3*c*. El TeO_2 es una red tridimensional formada por los enlaces de los átomos de teluro que tienen un número de coordinación 4. El dióxido de polonio, PoO_2, también se obtiene de la combinación directa de los elementos a temperaturas elevadas, adopta la estructura de fluorita, más típica de los compuestos iónicos. (Ver Figura 7.24 y la discusión que le acompaña para más detalles sobre estas estructuras en estado sólido.)

El dióxido de azufre es el anhídrido del ácido sulfuroso, normalmente se representa como H_2SO_3 pero es más correcto la forma hidratada, $SO_2 \cdot H_2O$. Se comporta como un ácido diprótico débil ($K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$). Los ácidos de selenio y teluro se escriben correctamente como H_2SeO_3 y H_2TeO_3, respectivamente. La estructura del ácido selenioso se muestra en la Figura 17.3*d*, pero no se conoce la del ácido teluroso. La fuerza ácida de estos oxoácidos decrece al descender en el grupo, como se suponía.

La neutralización paso a paso del ácido sulfuroso produce los aniones bisulfito, HSO_3^-, y sulfito, SO_3^{2-}, que presentan las estructuras mostradas en las partes (*e*) y (*f*) de la Figura 17.3. El sulfito es un agente reductor moderado y se utiliza como fungicida y como conservante de frutas y verduras.

El trióxido de azufre se obtiene a partir de la oxidación catalítica del dióxido. Su estructura trigonal plana requiere tres estructuras resonantes para describirse. La longitud del enlace S—O es tan pequeña que podría indicar que hay algunas interacciones *dπ-pπ* además de los enlaces deslocalizados *pπ* esperados. Es un agente oxidante poderoso. Aunque el selenio y el teluro son menos estables que el azufre en el estado de oxidación +6, se pueden obtener tanto el SeO_3 como el TeO_3.

El ácido sulfúrico se obtiene al tratar trióxido de azufre con agua. [El

mecanismo de la reacción se dio en términos de fórmulas estructurales en la Ecuación (11.12) y se discutió con detalle en ese momento.] Comúnmente se dispone en forma de solución acuosa, incolora, corrosiva, viscosa y concentrada (98 por 100, 18 *M*) y es un ácido fuerte con altos valores de K_{a1} y $K_{a2} = 1{,}3 \times 10^{-2}$. Además de sus bien conocidas propiedades ácidas, el ácido sulfúrico también es un poderoso agente deshidratante y en su forma concentrada un buen agente oxidante.

La reacción del ácido sulfúrico concentrado con el agua produce grandes cantidades de calor. Se debe tener siempre cuidado de añadir el ácido denso (1,84 g/cm^3) al agua y no al revés, para evitar peligrosas proyecciones. Las proyecciones se producen cuando el agua, menos densa, se deposita encima del ácido, más denso. La gran cantidad de calor que se produce sólo en la interfase de estas capas líquidas, evapora algo de agua, se produce un aumento brusco de presión que provoca que las capas de los líquidos se separen proyectándose. Por otro lado, si el ácido se añade al agua, el ácido más denso se difunde al fondo del agua y todo el calor se difunde a través de la solución resultante.

Los gases que no reaccionan con los ácidos se pueden deshidratar por burbujeo a través de ácido sulfúrico concentrado. La reacción con el agua es tan enérgica que puede separar el hidrógeno y el oxígeno (en una relación molar 2:1) de los compuestos que contienen moléculas de agua no libres. Esta es la base de la clásica demostración de que al añadir ácido sulfúrico concentrado al azúcar se produce carbono y vapor de agua, como se representa en la Ecuación (17.8). Reacciones similares provocan el conocido ennegrecimiento de la madera, papel y piel cuando se tratan con este poderoso ácido.

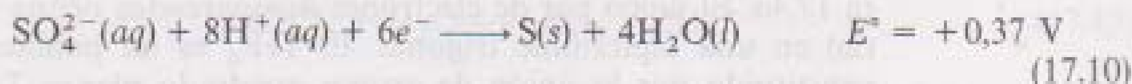


$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) \xrightarrow{H_2SO_4\ \text{conc.}} 12C(s) + 11H_2O \qquad (17.8)$$

El ácido sulfúrico contiene azufre en su estado de oxidación más alto posible, +6, que, al ser más estable que el estado +6 del selenio y del teluro, le hace ser un buen agente oxidante, en particular a elevadas temperaturas, y un ácido fuerte. El sulfato se puede reducir a dióxido de azufre o a azufre elemental (o incluso sulfuro, ver el Problema 17.23) como se muestra en las Ecuaciones (17.9) y (17.10):



$$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow SO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad E^\circ = +0{,}20\ \text{V} \qquad (17.9)$$



$$SO_4^{2-}(aq) + 8H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow S(s) + 4H_2O(l) \qquad E^\circ = +0{,}37\ \text{V} \qquad (17.10)$$

Como se esperaba, el ácido selénico es un ácido más débil que el sulfúrico. Sin embargo, debido a la estabilidad decreciente del estado de oxidación +6 al descender en el grupo, el H_2SeO_4 es un agente oxidante más fuerte. El ion seleniato es isoestructural con el sulfato, pero el ácido telúrico y el telurato son

bastante diferentes. El ácido telúrico existe como forma octaédrica $Te(OH)_6$ y es un ácido muy débil (K_{a1} = aproximadamente 10^{-7}).

Antes de dejar los oxoácidos no concatenados de los calcógenos, deberíamos mencionar al ácido peroxodisulfúrico $H_2S_2O_8$, y al ion peroxodisulfato $[O_3S—O—O—SO_3]^{2-}$. Este último es un agente oxidante muy fuerte como se muestra en la semirreacción de la Ecuación (17.11). Oxidará el ion manganeso a permanganato y el ion crómico a dicromato (ver Problema 17.32).



$$[O_3S—O—O—SO_3]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} \qquad E^\circ = 2{,}01\ V \qquad (17.11)$$

Haluros

A pesar de que hay una gran variedad de haluros de calcógenos, muchos de ellos son concatenados y por eso se abordarán en la sección siguiente. El hexafluoruro de azufre es ciertamente uno de los compuestos no concatenados más importantes. Se produce por la fluoración directa del azufre, este gas bastante inerte se compone de las conocidas moléculas octaédricas de las que se habla en casi todos los cursos de introducción. Aunque se caracteriza por fuertes enlaces S—F, la estabilidad de este compuesto es fundamentalmente cinética más que termodinámica. La energía de activación de las reacciones que incluyen SF_6 es elevada debido a la dificultad de producir un estado de transición en el que el átomo de flúor se pueda sustituir.

Debido a su elevado peso molecular, el SF_6 no efunde ni difunde fácilmente. (Recuerda la ley de Graham.) Esto, combinado con su naturaleza no tóxica, inerte y no conductora le ha hecho útil como aislante gaseoso en los generadores de alta tensión. Además, las mezclas 50:50 SF_6-aire también se han considerado como agentes compresores de pelotas de tenis. Curiosamente esas pelotas emiten un «silbido» cuando se lanzan. La frecuencia del silbido es inversamente proporcional al peso molecular del gas compresor. Aunque no hay análogos del SF_6 con cloro, bromo ni yodo (seis halógenos más grandes no encajan alrededor del azufre), los fluoruros correspondientes al selenio y al teluro sí existen, pero son bastante inestables.

Los hexafluoruros relativamente inertes contrastan mucho con los tetrafluoruros extremadamente reactivos. Los cuatro tetrafluoruros se pueden obtener controlando directamente la fluoración, pero sus estructuras varían bastante. Como se deduce por la teoría del VSEPR, tanto el SF_4 como el SeF_4 existen como tetraedros distorsionados, estructura mostrada en la Figura 17.4*a*. El único par de electrones desapareados ocupa una posición ecuatorial en una bipirámide trigonal. El TeF_4 es un polímero monodimensional constituido por la unión de grupos cuadrado planos TeF_5 mostrados en la Figura 17.4*b*, mientras que el PoF_4 no se ha caracterizado bien. El azufre no forma otros tetrahaluros, pero los mayores, selenio, teluro y polonio sí. La estructura «tipo cubano» del $TeCl_4$, dada en la Figura 17.4*c*, es típica de los cloruros y bromuros. Los yoduros forman estructuras aún más extendidas basadas en unidades octaédricas EI_6.

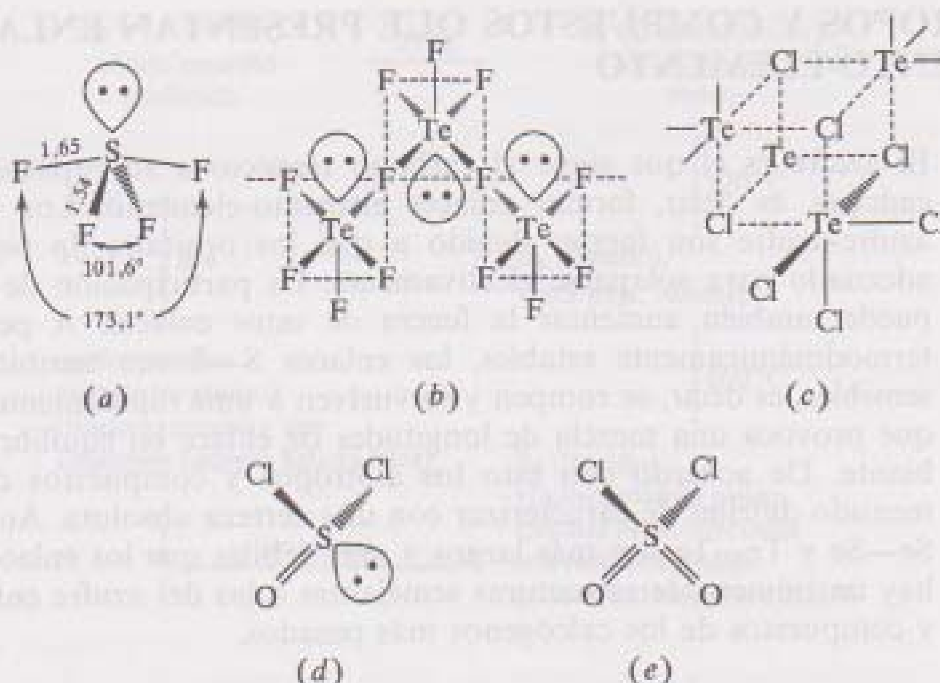


Figura 17.4. Estructuras seleccionadas de haluros de calcógenos: (*a*) tetrafluoruro de azufre, (*b*) polímero mono-dimensional de tetrafluoruro de teluro, (*c*) estructura tipo cubano del cloruro de teluro, (*d*) cloruro de tionilo y (*e*) cloruro de sulfurilo.

El tetrafluoruro de azufre es un importante agente fluorante tanto para compuestos orgánicos como para inorgánicos. Por ejemplo, se puede utilizar para transformar diversos óxidos como los de talio(III), carbono (tanto monóxido como dióxidos), o selenio(IV) en los fluoruros correspondientes.

Dos oxohaluros importantes de este grupo son el cloruro de tionilo, $SOCl_2$, y el cloruro de sulfurilo, SO_2Cl_2. El cloruro de tionilo, mostrado en la Figura 17.4*d*, se prepara haciendo reaccionar dióxido de azufre con pentacloruro de fósforo como se muestra en la Ecuación (17.12). Es un líquido incoloro fumante, que rápidamente se hidroliza a dióxido de azufre y a cloruro de hidrógeno. Esta reacción, representada en la Ecuación (17.13), hace que el $SOCl_2$ sea útil para preparar cloruros de metales anhidros, como se muestra para el cromo en la Ecuación (17.14).



$$SO_2 + PCl_5 \longrightarrow SOCl_2 + POCl_3 \quad (17.12)$$



$$SOCl_2 + H_2O \longrightarrow SO_2 + 2HCl \quad (17.13)$$



$$[Cr(H_2O)_6]Cl_3 + 6SOCl_2 \longrightarrow CrCl_3(s) + 6SO_2 + 12HCl \quad (17.14)$$

El cloruro de sulfurilo, SO_2Cl_2, se obtiene por cloración catalítica del dióxido de azufre. Es, por tanto, un buen agente clorante. Su estructura se da en la Figura 17.4*e*. El selenio forma compuestos análogos.

17.3. ALOTROPOS Y COMPUESTOS QUE PRESENTAN ENLACES ELEMENTO-ELEMENTO

El azufre es el que sigue al carbono respecto a su capacidad para formar cadenas, es decir, formar enlaces elemento-elemento. Los enlaces sencillos azufre-azufre son fuertes debido a que los orbitales 3*p* tienen un tamaño adecuado para solaparse efectivamente. La participación de los orbitales 3*d* puede también aumentar la fuerza de estos enlaces. A pesar de que son termodinámicamente estables, los enlaces S—S son también cinéticamente sensibles, es decir, se rompen y se vuelven a unir rápidamente, una propiedad que provoca una mezcla de longitudes de enlace en equilibrio siempre cambiante. De acuerdo con esto los alótropos y compuestos del azufre son a menudo difíciles de caracterizar con una certeza absoluta. Aunque los enlaces Se—Se y Te—Te son más largos y más débiles que los enlaces S—S, todavía hay un número de estructuras semejantes a las del azufre entre los alótropos y compuestos de los calcógenos más pesados.

Alótropos

La Figura 17.5 resume la mayoría de los alótropos del azufre que existen en fase sólida, líquida y gaseosa. La forma más estable es la α o azufre rómbico que está compuesto por moléculas de tipo corona S_8, que se muestran en la Figura 17.6*a*. Calentando a 95 °C se produce la forma β, algo más desordenada, o fase monoclínica, compuesta también por anillos S_8. El azufre en anillos es a veces denominado *cicloazufre* y S_8, más específicamente, *cicloctazufre*.

Aproximadamente a 120 °C, se produce una fase líquida, variable, de color amarillo claro, que todavía contiene en su mayoría cicloctazufre pero también distintos anillos de otros tamaños que van de seis a unos veinte. Aproximadamente a 160 °C, estos anillos se rompen para formar *cadenas dirradicales*, que significa que el átomo de azufre de cada extremo de una cadena dada es un radical, es decir, posee un electrón desapareado. Como cabría esperar, la presencia de estos electrones desapareados hace que estas cadenas sean más fáciles de unirse entre ellas formando supercadenas extremadamente largas. El líquido viscoso, marrón rojizo resultante se cree que está compuesto de supercadenas entrelazadas formadas por cientos de miles de átomos de azufre. Cuando el líquido se calienta hasta su punto de ebullición a 445 °C, la longitud media de la cadena disminuye uniformemente. Si el azufre líquido se deposita bruscamente en agua helada, se producen largas fibras extensibles de «azufre plástico». Estas fibras parecen estar formadas por cadenas helicoidales hacia la derecha y hacia la izquierda tal y como se representa en la Figura 17.6*b* y son un ejemplo de un *azufre policoncatenado*.

El vapor contiene de nuevo unidades cicloctazufre, con anillos del orden de dos a diez átomos. Los anillos S_8 predominan en el punto de ebullición, pero el tamaño de los anillos disminuye al aumentar la temperatura. Sobre

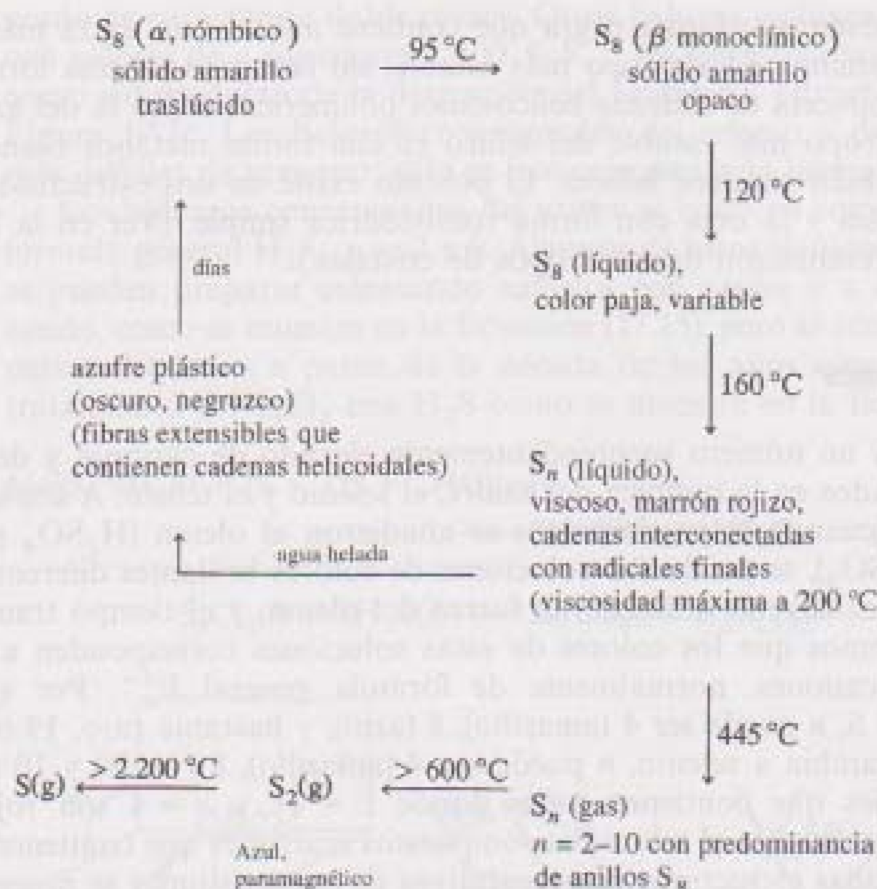


Figura 17.5. Los principales alótropos del azufre en sus fases sólidas, líquidas y gaseosas.

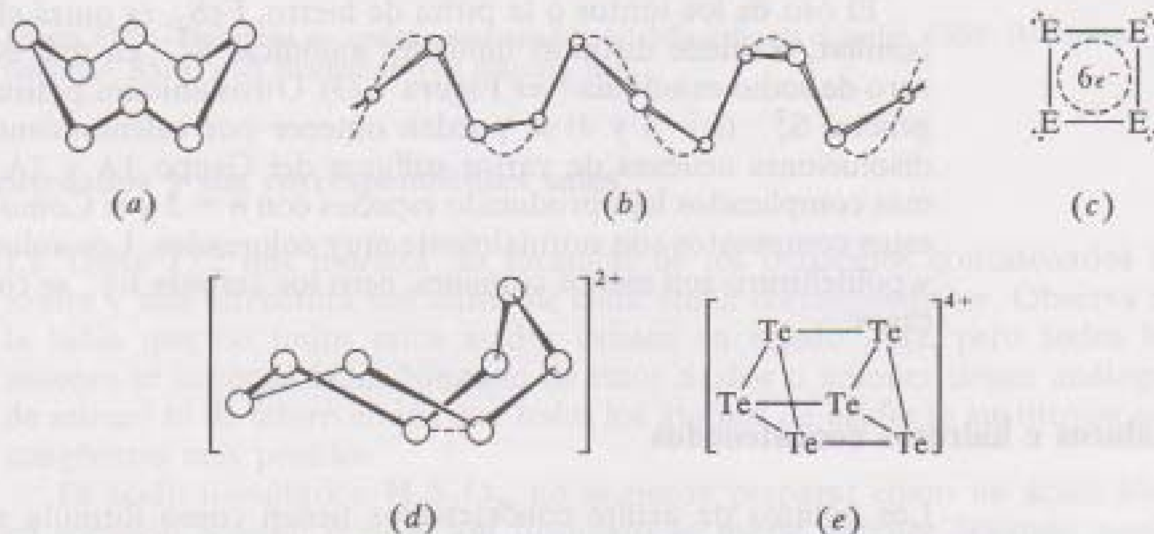


Figura 17.6. Alótropos y cationes concatenados de los calcógenos: (*a*) cicloctazufre, S_8; (*b*) azufre policoncatenado, S_n; (*c*) E_4^{2+}, E = S, Se y Te; (*d*) S_8^{2+}; y (*e*) Te_6^{4+}.

los 600 °C, se produce S_2, gas azul y paramagnético y, por último, a bajas presiones y temperaturas del orden de 2.200 °C, el vapor se compone de átomos de azufre libres.

Los alótropos del selenio también incluyen anillos y cadenas pero no tan variadas como acabamos de ver para el azufre. Existe un sólido rojo Se_8 y

también una forma negra que contiene anillos con quizá más de mil átomos de selenio. El alótropo más estable, sin embargo, es una forma gris metálica compuesta de cadenas helicoidales poliméricas como la del azufre plástico. El alótropo más estable del teluro es una forma metálica blanco plateada que también contiene hélices. El polonio existe en dos estructuras metálicas, una cúbica y la otra con forma romboédrica simple. (Ver en la Figura 7.17 una representación de estos tipos de cristales.)

Policationes y aniones

Hay un número sorprendentemente elevado de cationes y de aniones concatenados en la química del azufre, el selenio y el teluro. A finales del siglo XVIII fue cuando estos elementos se añadieron al oleum (H_2SO_4 puro con exceso de SO_3), se producían soluciones de colores brillantes diferentes, dependiendo del calcógeno utilizado, la fuerza del oleum, y el tiempo transcurrido. Ahora sabemos que los colores de estas soluciones corresponden a la presencia de policationes, normalmente de fórmula general E_n^{2+}. Por ejemplo, cuando $E = S$, n puede ser 4 (amarillo), 8 (azul), y bastante raro, 19 (rojo). Cuando E se cambia a selenio, n puede ser 4 (amarillo), 8 (verde) y 10 (rojo). Las soluciones que contienen iones donde $E = Te$ y $n = 4$ son rojas. También se conocen para el teluro los compuestos marrones que contienen el catión Te_6^{4+}. Algunas estructuras representativas de estos cationes se muestran en la Figura 17.6*c* a *e*. Se dispone de una diversidad de métodos y de contraiones para sintetizar estos policationes.

El oro de los tontos o la pirita de hierro, FeS_2, es quizá el polisulfuro más familiar, contiene distintas unidades aniónicas S_2^{2-} en una estructura de cloruro de sodio extendida (ver Figura 7.23). Otros aniones polisulfuro de fórmula general S_n^{2-} ($n = 3$ y 4) se pueden obtener por calentamiento de azufre con disoluciones acuosas de varios sulfuros del Grupo 1A y 2A. Otros métodos más complicados han producido especies con $n = 5$ y 6. Como los policationes, estos compuestos son normalmente muy coloreados. Los aniones poliseleniuro y politelururo son menos comunes, pero los aniones E_3^{2-} se conocen en ambos casos.

Haluros e hidruros concatenados

Los haluros de azufre concatenados tienen como fórmula general S_nX_m. El fluoruro, cloruro y bromuro de $m = n = 2$ se caracterizan bien. El cloruro y el bromuro se producen por reacción directa del halógeno con azufre. El S_2Cl_2, un líquido naranja con un olor indescriptiblemente repugnante, lo estudió Scheele en la década de 1770. Hoy se utiliza en grandes cantidades para la vulcanización del caucho. La reacción del S_2Cl_2 con fluoruro de potasio se puede controlar para producir S_2F_2, que existe como dos isómeros estructurales FSSF y SSF_2. Las estructuras de estas dos moléculas se muestran en la Figura 17.7*a* y *b*. Ambas tienen enlaces S—S muy cortos que indican un alto

grado de carácter de doble enlace. Otros haluros incluyen el S_2F_4 y el cloruro con valores de n superiores a 100. S_2F_{10}, un gas muy tóxico, se puede obtener como subproducto de la fluoración del azufre. Su estructura se muestra en la Figura 17.7*c*. Los haluros concatenados del selenio y del teluro son mucho más difíciles de preparar; sólo se han caracterizado bien el Se_2Cl_2 y el Se_2Br_2.

Los hidruros concatenados del azufre se conocen como los *polisulfanos*, de fórmula general H_2S_n, $n = 2$ a 8. Algunos de estos líquidos amarillos reactivos se pueden preparar calentando sulfuros con azufre y a continuación acidificando, como se muestra en la Ecuación (17.15), pero se idearon varios métodos más sofisticados a partir de la década de los años cincuenta, incluyendo el tratamiento del S_nCl_2 con H_2S como se muestra en la Ecuación (17.16):



$$Na_2S \cdot 9H_2O + (n-1)S + 2HCl(aq) \longrightarrow 2NaCl(aq) + H_2S_n \qquad (n = 4-7) \qquad (17.15)$$



$$S_nCl_2(l) + 2H_2S(l) \longrightarrow 2HCl(g) + H_2S_{n+2}(l) \qquad (17.16)$$

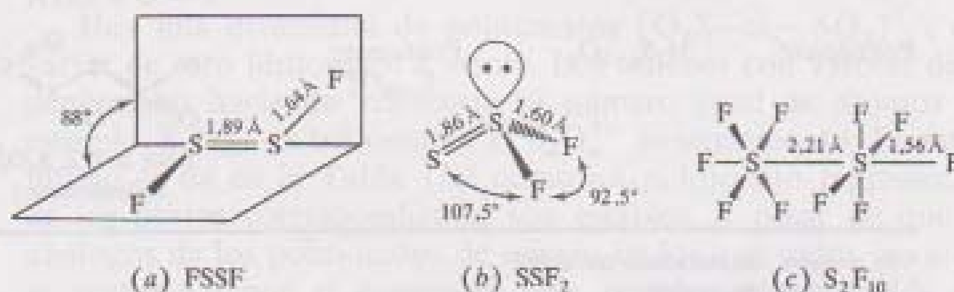


Figura 17.7. Fluoruros de azufre concatenados: (*a*) difluoruro de diazufre, FSSF; (*b*) fluoruro de tiotionilo, SSF_2; y (*c*) decafluoruro de diazufre, S_2F_{10}.

Oxoácidos concatenados y sus correspondientes sales

La Tabla 17.2 nos muestra las fórmulas de los oxoácidos concatenados de azufre y una estructura resonante de cada anión correspondiente. Observa en la tabla que no todos estos ácidos existen en estado libre, pero todos los aniones se conocen bien. Ninguno de estos ácidos o aniones tienen análogos de selenio ni de teluro en los que *todos* los átomos de azufre se sustituyan por congéneres más pesados.

El ácido tiosulfúrico $H_2S_2O_3$, no se puede preparar como un ácido libre en solución acuosa, pero el ion tiosulfato se puede obtener llevando azufre elemental a ebullición con soluciones acuosas de sulfito como se representa en la Ecuación (17.17):



$$S(s) + SO_3^{2-}(aq) \xrightleftharpoons{\text{a ebullición}} S_2O_3^{2-}(aq) \qquad (17.17)$$

Observa que esta reacción es reversible. $S_2O_3^{2-}$ es un anión tetraédrico análogo al sulfato pero con un oxígeno sustituido por un átomo de azufre.

Tabla 17.2. Algunos oxoácidos concatenados representativos y sus aniones correspondientes

Acido	Fórmula	Sal	Estructura[a]
Tiosulfúrico	$H_2S_2O_3$	Tiosulfato $S_2O_3^{2-}$	2,01 Å; S — O = 1,47 Å
Ditionoso[b]	$H_2S_2O_4$	Ditionito, $S_2O_4^{2-}$	2,39 Å; S — O = 1,51 Å
Ditiónico	$H_2S_2O_6$	Ditionato, $S_2O_6^{2-}$	2,15 Å; S — O = 1,43 Å
Politiónico[c]	$H_2S_{n+2}O_6$	Politionato, $S_{n+2}O_6^{2-}$	para $n = 2$, $S_4O_6^{2-}$ (tetrationato)

[a] Se muestra una estructura resonante.
[b] Acido libre desconocido.
[c] Angulo diedro = 15 °C.

El enlace S—O parece tener un significativo carácter de doble enlace ($d\pi$-$p\pi$) como se esperaba, pero el S—S es fundamentalmente un enlace sencillo. Observa que el estado de oxidación medio del azufre en el tiosulfato es +2, pero el del átomo central de azufre es +5, mientras que el del periférico es −1.

La utilización del tiosulfato de sodio así como la del hiposulfito de sodio en la fotografía en blanco y negro se describe en el Capítulo 6 (págs. 154-155). Es también un agente reductor moderadamente fuerte y se utiliza rutinariamente para determinar cuantitativamente el yoduro producido en diferentes procesos analíticos. La reacción del tiosulfato con el yodo se muestra en la Ecuación (17.18):



$$2S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(aq) \longrightarrow S_4O_6^{2-}(aq) + 2I^-(aq) \qquad (17.18)$$

El tetrationato, $S_4O_6^{2-}$ es un politionato que se describe al final de esta sección.

El ácido ditiónico libre, $H_2S_2O_4$, no se conoce, pero sus sales (estado de oxidación del azufre = +3) se pueden preparar por reducción de sulfitos (S = +4) con polvo de zinc como se muestra en la Ecuación (17.19):



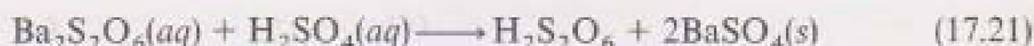
$$SO_3^{2-}(aq) + Zn(s) \xrightarrow{SO_2} Zn^{2+}(aq) + S_2O_4^{2-}(aq) \qquad (17.19)$$

La estructura del anión ditionito, $S_2O_4^{2-}$, como se muestra en la Tabla 17.2 es notable por: 1) el enlace S—S más largo (2,39 Å) de todos los compuestos concatenados S—S, y 2) su estructura que hace que el único par libre de cada átomo de azufre esté muy cerca uno de otro. Las soluciones de ditionito son agentes reductores buenos y rápidos en soluciones básicas. Su potencial normal de reducción con respecto al sulfito en solución básica es −1,12 V.

Las sales de ditionato se pueden preparar por oxidación en medio ácido de soluciones de sulfito con dióxido de manganeso como se muestra en la Ecuación (17.20). El ion ditionato $S_2O_6^{2-}$, es estable en solución y se utiliza como un contraión de tamaño medio para precipitar cationes de tamaño similar. El ácido ditiónico libre, $H_2S_2O_6$, se puede preparar por tratamiento de soluciones de ditionato con ácidos como se representa en la Ecuación (17.21):



$$MnO_2 + 2SO_3^{2-} + 4H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + S_2O_6^{2-} + 2H_2O \qquad (17.20)$$



$$Ba_2S_2O_6(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow H_2S_2O_6 + 2BaSO_4(s) \qquad (17.21)$$

Hay una diversidad de politionatos $[O_3S—S_n—SO_3]^{2-}$, donde n puede variar de cero (ditionato) a veinte. Los aniones con valores de n inferiores se denominan haciendo referencia al número total de átomos de azufre; por ejemplo, $S_3O_6^{2-}$ es tritionato y el $S_4O_6^{2-}$ es tetrationato. La estructura de este último se da en la Tabla 17.2 como un politionato representativo. Ninguno de los ácidos correspondientes son estables. A pesar de que no existen los análogos de los politionatos de selenio en los que todos los átomos de azufre se sustituyen por el congénere más pesado, sí existen los compuestos de fórmula general $[O_3S—Se_n—SO_3]^{2-}$, $n = 2$ a 6.

17.4. NITRUROS DE AZUFRE

Los compuestos azufre-nitrógeno normalmente son objeto de estudios avanzados. Estructuralmente, estos compuestos recuerdan a los alótropos del azufre tratados en la última sección, pero su preparación y propiedades no se razonan fácilmente.

El tetranitruro de tetrazufre, S_4N_4, un buen detonante, sólido naranja-amarillento a temperatura ambiente, se preparó por primera vez en 1835 y todavía es el punto de partida de un gran número de compuestos S—N. Una de las formas de preparar S_4N_4 es por burbujeo de amoníaco gaseoso a través de una solución no acuosa de S_2Cl_2 como se muestra en la Ecuación (17.22), pero el mecanismo de esta y otras reacciones de síntesis no está claro:



$$6S_2Cl_2 + 16NH_3 \xrightarrow[50°]{CCl_4} S_4N_4 + S_8 + 12NH_4Cl \qquad (17.22)$$

La estructura del S_4N_4, mostrada en la Figura 17.8*a*, no se ha conocido hasta más de un siglo después de que se preparara por primera vez. Resultó

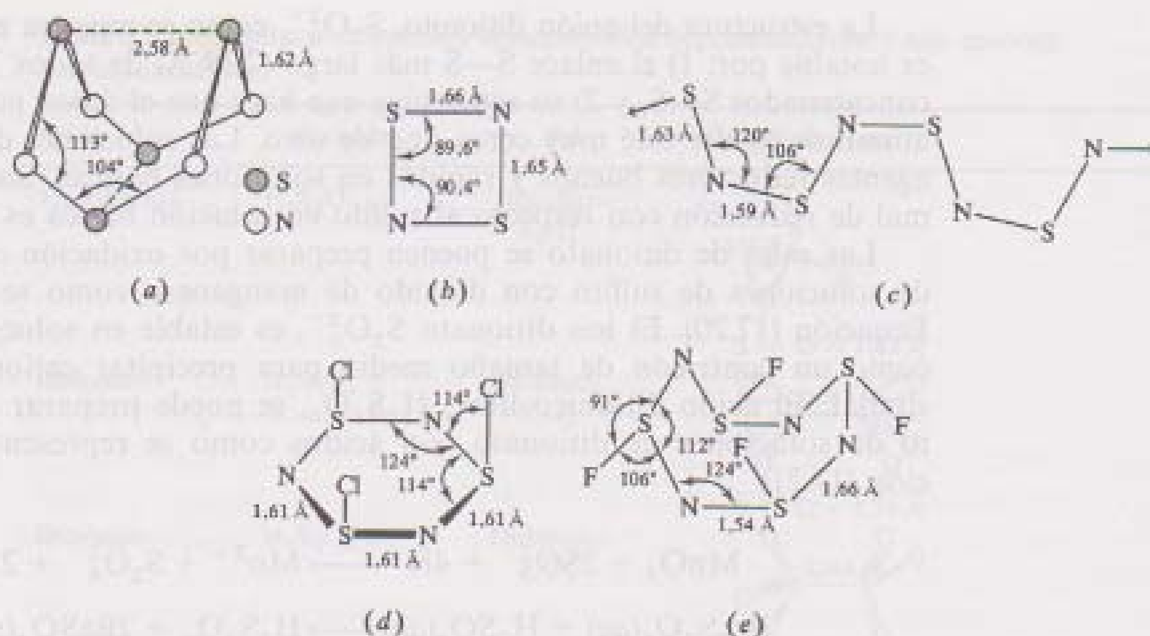


Figura 17.8. Compuestos azufre-nitrógeno: (*a*) tetranitruro de tetrazufre, S_4N_4; (*b*) dinitruro de diazufre, S_2N_2; (*c*) nitruro de azufre polimérico $(SN)_x$; (*d*) tritiaciltricloruro $(NSCl)_3$; y (*e*) tetratiaziltetrafluoruro $(NSF)_4$.

tener una estructura que nos recuerda a la del S_8 y S_8^{2+} pero con una disposición cuadrado plana de los nitrógenos, presentando el mismo centro geométrico que el tetraedro de los átomos de azufre. Todos los enlaces S—N son de una longitud intermedia entre el enlace sencillo (1,74 Å) y un enlace doble *pπ-dπ* (1,54 Å), lo que supone una deslocalización importante alrededor del anillo. Las distancias S—S (mostradas con líneas discontinuas) son también demasiado cortas para que los átomos no formen enlaces, lo que implicaría una débil interacción entre estos átomos de azufre *transanulares* (a través del anillo).

Si el S_4N_4 se calienta a vacío y se pasa sobre «lana» de plata, como se presenta en la Ecuación (17.23), se pueden obtener cristales incoloros, explosivos, de dinitruro de diazufre, S_2N_2, si se enfría rápidamente el vapor resultante. Este compuesto tiene una forma plano cuadrada distorsionada, isoestructural con el S_4^{2+} mostrado en la Figura 17.8*b*:



$$2S_4N_4 + 8Ag \xrightarrow{250\text{-}300\,^\circ C} 4Ag_2S(s) + 2N_2(g) + 2S_2N_2(s) \qquad (17.23)$$

Si dejamos al S_2N_2 a unos 0 °C durante varios días, se forma un polímero de nitruro de azufre metálico y fibroso $(SN)_x$. La estructura de este polímero, parecida a la del azufre plástico, se muestra en la Figura 17.8*c*. Observa que se pueden ver unidades adyacentes de S_2N_2 en las que los enlaces se han dispuesto para formar una cadena casi recta de átomos alternos de azufre y nitrógeno. De nuevo, los enlaces S—N son de una longitud intermedia, lo que supone una deslocalización completa de la densidad electrónica a lo largo del eje del polímero.

Este material actúa notablemente como lo que podríamos denominar un

metal unidimensional. Por ejemplo, es de color metálico dorado-bronce cuando se observa lateralmente, pero negro cuando se ve de frente. Además, conduce la electricidad tan bien como el mercurio pero sólo a lo largo del eje polimérico. Y algo todavía más intrigante, cuando se enfría a una temperatura cercana al cero absoluto, pierde totalmente su resistencia eléctrica y se convierte en un superconductor.

Numerosos derivados de estos compuestos se han preparado en los últimos años. Por ejemplo, veamos los ciclotiacenos (análogos a los ciclofosfacenos) $(NSCl_3)$ y $(NSF)_4$ mostrados en la Figura 17.8*d* y *e*. El derivado clorado tiene enlaces S—N deslocalizados, pero el $(NSF)_4$ tiene enlaces S—N de longitudes desiguales, lo que implica enlaces más localizados S—N y S = N *dπ-pπ*. Además para aumentar la lista de derivados, hay también una gran variedad de especies S_xN_y neutras, catiónicas y aniónicas. Los estudios continúan para explicar la naturaleza del enlace y las reacciones químicas de estos compuestos azufre-nitrógeno.

17.5. REACCIONES Y COMPUESTOS DE INTERES POR SUS APLICACIONES

Baterías de sodio-azufre

La tecnología en baterías ha hecho del automóvil un práctico medio de transporte. (Ver en el Capítulo 15, pág. 471-472, una descripción de los acumuladores de plomo.) Ahora se sabe que la generación de los automóviles disponibles en el siglo XX fueron en gran parte responsables del neblumo fotoquímico, y las medidas de control han sido difíciles y lentas de obtener (ver Sección 16.5). Como sustituyentes potenciales del motor de combustión interno por gasolina siempre se han considerado los vehículos eléctricos (VE), pero su desarrollo ha sido trabado por la disponibilidad de baterías ligeras, eficaces y fácilmente recargables. El sistema de baterías de sodio-azufre tiene la posibilidad de hacer a los VE competitivos.

Una célula de sodio-azufre se muestra esquemáticamente en la Figura 17.9. Consiste en un ánodo interno (positivo) compuesto de sodio líquido y un cátodo externo (negativo) de azufre líquido (con algo de grafito para facilitar la conducción eléctrica). Entre los dos electrodos hay un electrólito sólido de β-Al_2O_3 que permite el paso de iones a su través a la vez que mantiene a los dos electrodos líquidos separados. La temperatura de funcionamiento de la célula es en torno a los 350 °C.

Durante el funcionamiento de la bateria, compuesta por unas mil unidades de las células anteriores, los átomos de sodio se oxidan, es decir, ceden sus electrones, que pasan a través del circuito externo (a la vez que proporcionan energía eléctrica) al azufre que se reduce a varios polisulfuros, S_n^{2-}. Los iones sodio producidos en el sodio líquido pasan a través del electrólito Al_2O_3 al azufre líquido donde actúan como contraiones. Por tanto, cuando la batería se descarga, el sodio del cátodo se gasta y la concentración del polisulfuro de sodio en el ánodo aumenta. La reacción global de la célula se muestra en la

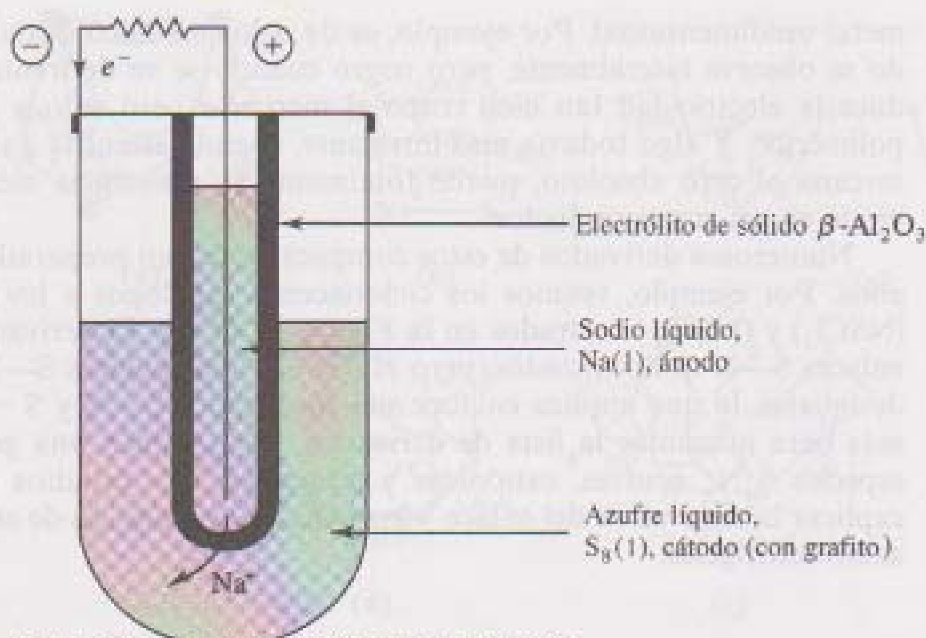


Figura 17.9. Batería de sodio-azufre. [Ref. 26.]

Ecuación (17.24). La célula se puede recargar invirtiendo la dirección del flujo de corriente.



$$2Na(l) + \frac{n}{8} S_8(l) \longrightarrow Na_2S_n(l) \qquad E^\circ = 2.08 \text{ V} \qquad (17.24)$$

La batería de sodio-azufre desarrollada por la Compañía Ford Motor a comienzos de la década de los años sesenta, todavía necesita más estudio y desarrollo. Entre sus ventajas están su peso ligero, alta capacidad de energía y larga duración. Un inconveniente importante es la necesidad de recargarla frecuentemente y el tiempo que necesita para ello (15-20 h).

Aplicaciones fotoeléctricas del selenio y del teluro

Tanto el selenio como el teluro son semiconductores fotosensibles; es decir, su conductividad eléctrica es notablemente mayor cuando se encuentran expuestos a la luz. En el lenguaje de la teoría de enlace, la radiación electromagnética es capaz de promocionar electrones de bandas de valencia a bandas de conducción. (Ver en la Sección 15.5 la teoría de bandas y semiconductores.) Esta propiedad hace que estos dos elementos (y algunos de sus compuestos) tengan interesantes aplicaciones en fotocélulas, células solares, transistores y rectificadores, tal y como discutimos en el Capítulo 15, y también en el proceso Xerox, o como se le conoce comúnmente, fotocopia.

De acuerdo con lo descrito anteriormente, el germanio y el silicio son semiconductores intrínsecos. Dopándolos con elementos del Grupo 5A

(o incluso 6A) se convierten en semiconductores de tipo-*n*, mientras que si añadimos elementos del Grupo 3A (o incluso 2A) son de tipo-*p*. Además de estos materiales, compuestos formados por igual cantidad de elementos del 3A y del 5A, denominados compuestos III-V (debido a la antigua nomenclatura de numeración romana de los grupos de la tabla periódica), son buenos semiconductores. Por ejemplo, el arseniuro de galio (GaAs) es un semiconductor III-V de importancia creciente en superordenadores. Los compuestos II-VI a menudo están compuestos por elementos del Grupo 2B (zinc, cadmio y mercurio) y del Grupo 6A (especialmente azufre, selenio y teluro). El sulfuro de zinc (ZnS), el seleniuro de zinc (ZnSe), el telururo de zinc (ZnTe), seleniuro de cadmio (CdSe) y seleniuro de mercurio(II) (HgSe) son todos ejemplos de semiconductores II-VI. El seleniuro de cadmio es particularmente sensible a la luz visible y se utiliza para activar las luces de la calle en el crepúsculo y en medidores de exposición de cámaras. Otros compuestos son más sensibles a la luz infrarroja y pueden utilizarse para monitorizar las pérdidas de calor de edificios e incluso en sistemas de diagnóstico para la detección precoz de cáncer de mama. (Las células tumorales producen más calor que las células normales.)

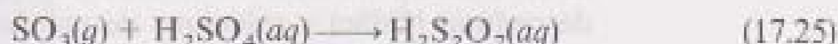
La xerografía (derivado de las palabras griegas para «escritura seca»), la desarrolló por primera vez C. F. Carlson a comienzos de la década de los años treinta. Se basa en la sensibilidad a la luz que presentan películas delgadas de selenio. En este proceso, una lámpara de alta intensidad ilumina una imagen del documento que queremos copiar, que presenta un gran contraste de luz y oscuridad, sobre una película delgada de selenio. Las áreas del selenio fotosensible expuestas a la luz se cargan de una cantidad diferente que aquellas no expuestas. Estas gradaciones de carga se transfieren a un papel (o quiza a una transparencia), y se añade un tóner cargado que se adhiere sólo a las zonas oscuras. El papel o la película se calienta brevemente para fundir el tóner permanentemente en la superficie de la copia terminada. El tóner puede ser negro, o en un proceso cada vez más común, de varios colores para producir una imagen a todo color.

Acido sulfúrico

No podemos acabar esta sección sobre la importancia práctica de los compuestos de los elementos del Grupo 6A sin discutir sobre la producción industrial y las aplicaciones del ácido sulfúrico. Enormes cantidades (más de 10^8 toneladas) de este polifacético ácido fuerte mineral se producen en todo el mundo cada año. Está tan intrínsecamente implicado en tan gran y variado número de procesos de producción que la cantidad producida por un determinado país se toma como un indicador veraz de su desarrollo económico.

El ácido sulfúrico se produce por un proceso de contacto. Tal y como discutimos anteriormente, el quemar azufre o calentar sulfuros [Ecuación (17.4)] son dos de las fuentes más importantes de dióxido de azufre. La oxidación a trióxido de azufre se acompaña de un proceso catalítico en varias etapas en el que el dióxido y el oxígeno (del aire) se ponen en contacto con

un catalizador V_2O_5 a diferentes temperaturas. La conversión del trióxido de azufre a ácido sulfúrico es más complicado de lo que podría esperarse. Sólo la simple adición de agua al trióxido provoca una pequeña emisión de vapor de H_2SO_4 que es difícil de condensar. A pesar de ello el trióxido se pasa a través del mismo ácido sulfúrico para producir oleum, que se puede representar como ácido disulfúrico o pirosulfúrico, $H_2S_2O_7$, como se muestra en la Ecuación (17.25). Este último se puede hidrolizar fácilmente a una solución acuosa al 98 por 100 de ácido sulfúrico como se representa en la Ecuación (17.26):

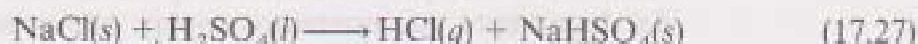


$$SO_3(g) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow H_2S_2O_7(aq) \qquad (17.25)$$



$$H_2S_2O_7(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2H_2SO_4(aq) \qquad (17.26)$$

El ácido sulfúrico tiene tal variedad de aplicaciones que es difícil llegar a una buena estimación de su papel cada vez más introducido en la industria química. Más de la mitad se utiliza para producir superfosfato y otros fertilizantes (ver Capítulo 16, pág. 522). Otras aplicaciones importantes incluyen la manufactura del ácido clorhídrico a partir de la sal, representado en las Ecuaciones (17.27) y (17.28), y como electrólito en los acumuladores de plomo (ver Capítulo 15, págs. 471-472):



$$NaCl(s) + H_2SO_4(l) \longrightarrow HCl(g) + NaHSO_4(s) \qquad (17.27)$$



$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} HCl(aq) \qquad (17.28)$$

Otros productos comerciales producidos con la ayuda del ácido sulfúrico son detergentes, fármacos, tintes, explosivos, aleaciones metálicas, papel, derivados del petróleo, pigmentos y plásticos.

17.6. TEMA SELECCIONADO PARA TRATAR EN PROFUNDIDAD: LLUVIA ACIDA

La lluvia ácida es uno de los cuatro problemas más importantes de contaminación atmosférica a los que tiene que enfrentarse la sociedad moderna. Los otros son el neblumo fotoquímico (Sección 16.5, págs. 523-527), la destrucción de la capa de ozono (Capítulo 11, págs. 344-346, y Capítulo 18, págs. 596-599), y el efecto invernadero (Sección 11.6, págs. 346-348). En capítulos anteriores hemos tratado temas relacionados con la lluvia ácida: 1) el neblumo de Londres (Capítulo 16, pág. 523) que contiene ácido sulfúrico producido por la quema de carbón con alto contenido en azufre; 2) «mal de la piedra» (Capítulo 13, págs. 405-406), el efecto de la lluvia ácida en edificios y estatuas formadas por $CaCO_3$ (marmol y calizas), y 3) el uso del carbonato de calcio en «depuradores» diseñados para controlar la proporción de óxidos de azufre de las chimeneas de las grandes centrales energéticas (Capítulo 13, pág. 408).

La lluvia ácida se puede definir como la precipitación (lluvia, humedad, niebla, etc.) que se ha hecho ácida por óxidos de azufre y de nitrógeno. La fuente primaria de la lluvia ácida comienza con el dióxido de azufre (y algunos trióxidos de azufre) que se vierten a la atmósfera por diversos procesos industriales. El más importante de estos es la quema de combustibles fósiles, principalmente carbón, para producir electricidad. El porcentaje de azufre en el carbón varía de 0,5 a 5,0 en los Estados Unidos, el carbón del este del río Mississippi tiene un contenido significativamente mayor en azufre que el carbón del oeste. La quema de carbón con contenido de azufre supone el 60 por 100 de las fuentes de dióxido de azufre producidas por el hombre. El petróleo también presenta un variado contenido de azufre, su refinamiento y combustión supone otro 25 por 100 del SO_2 antropogénico (producido por el hombre). La fundición del cobre [ver Ecuaciones (17.4) y (17.6)] supone aproximadamente otro 12 por 100, mientras que la producción de ácido sulfúrico supone sólo un 2 por 100. El efecto neto de estos procesos es la emisión de unos cincuenta a sesenta millones de toneladas de SO_2 a la atmósfera por año. Esto está casi emparejado con las fuentes naturales tales como la biodegradación y la actividad volcánica.

La oxidación atmosférica del dióxido de azufre a trióxido es todavía objeto de intensos estudios, pero parece que se efectúa a través de varias series complejas de reacciones. Una de estas parece ser, a primera vista, la oxidación directa del dióxido al trióxido, pero varios catalizadores (muchos de ellos son por sí mismos contaminantes atmosféricos), que actúan por medio de mecanismos todavía no claros, hacen que sea una reacción poco conocida. Otra serie de reacciones, que aumentan la reacción global dada en la Ecuación (17.29), se puede inicializar por la fotodisociación del ozono troposférico a oxígeno molecular y atómico:



$$SO_2(g) + O_3(g) \xrightarrow{h\nu} SO_3(g) + O_2(g) \qquad (17.29)$$

Estas reacciones implican la formación de radicales hidroxilo, —OH, que se producen cuando el oxígeno atómico reacciona con moléculas de agua. Posteriormente, para complicar el proceso, otras reacciones regeneran los radicales hidroxilo y por tanto mantienen en funcionamiento el ciclo de producción de ácido. Una vez que aparece el trióxido de azufre, se hidroliza fácilmente a ácido sulfúrico, que a su vez se transporta a la superficie terrestre por varios tipos de precipitación.

El ácido nítrico es otro componente importante de la lluvia ácida. Aunque el carbón no contiene nitrógeno que se desprenda durante su combustión, la fuente más importante de HNO_3 proviene de la reacción de los gases atmosféricos oxígeno y nitrógeno a las altas temperaturas (aproximadamente 3.000 °F) que se necesitan para la combustión eficaz del carbón. Esta reacción [ver Ecuación (16.25) y también la Ecuación (16.28) en la Tabla 16.5] produce grandes cantidades de diversos óxidos de nitrógeno, NO y NO_2, a los que nos referimos colectivamente como NO_x. Estos óxidos intervienen en el mismo ciclo de reacciones anterior que incluía radicales hidroxilo y se oxidan finalmente a ácido nítrico.

Los ácidos anteriores se forman en la atmósfera, particularmente en la base de las nubes, y se dispersan a lo largo y ancho de las distintas áreas geográficas por los vientos dominantes. En la zona noreste de Estados Unidos, los óxidos de azufre y de nitrógeno emitidos por las centrales térmicas de carbón en el medio oeste se sabe que son los responsables primarios del descenso del pH del agua de lluvia, de sus valores naturales de unos 5,5 a 6 a valores tan bajos como 3,5. (Ver las líneas de contorno de la Figura 17.10.) En el norte de Europa, fuentes similares han esparcido lluvia ácida a través de la región.

En áreas de elevada altitud, como las montañas de Adirondack de Nueva York, los bosques se bañan directamente en nubes de acidez elevada, o «niebla ácida». Hay mucha documentación de los efectos devastadores en estos bosques. Normalmente, cuando la lluvia ácida cae en zonas con poca capacidad natural para neutralizarse (ver la zona sombreada de la Figura 17.10), el pH de los lagos y pantanos desciende hasta 5,2, y la vida acuática y las plantas sufren en gran medida.

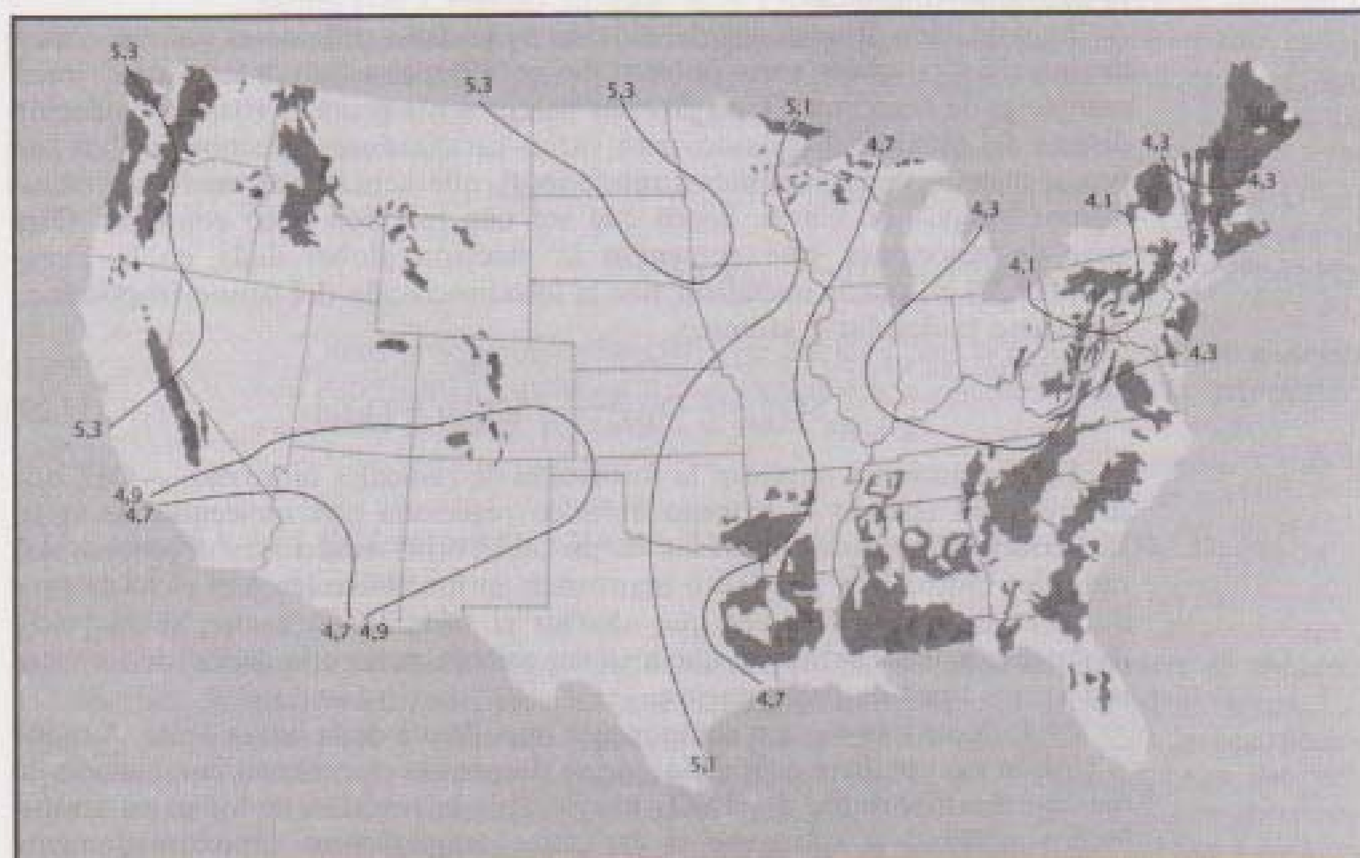


Figura 17.10. El efecto de la lluvia ácida en los Estados Unidos continentales. El pH medio de la lluvia se muestra por líneas de contorno. La alcalinidad de las aguas superficiales, un reflejo de la capacidad de neutralizar la lluvia ácida, se muestra por sombreado, con áreas grises que designan alcalinidad moderadamente baja y áreas negras para designar una alcalinidad severamente baja. La combinación de un pH bajo y una baja capacidad de neutralización hace que un área determinada sea la más susceptible de los efectos adversos de la lluvia ácida. [Ref. 33.]

¿Cómo se puede controlar la lluvia ácida? Suponiendo que necesitáramos continuar quemando nuestras vastas fuentes de carbón para producir electricidad, hay varios pasos que se pueden seguir para disminuir la cantidad de óxidos de azufre y de nitrógeno que se emiten. Estos pasos incluyen: 1) detener completamente el uso de carbón con alto contenido en azufre para producir electricidad; 2) extraer el azufre del carbón antes de quemarlo; 3) modificar el proceso de combustión para disminuir la cantidad de óxidos de nitrógeno que se producen; 4) extraer los óxidos de azufre y de nitrógeno de los residuos de las centrales energéticas antes de emitirlos a la atmósfera, o 5) neutralizar la acidez una vez que ha caído sobre amplias regiones geográficas. Mientras las opciones primera y última se suelen descartar por imposibles, una gran cantidad de estudios actuales parecen sostener el compromiso de progresos importantes en las otras áreas.

Extraer el azufre del carbón antes de la combustión puede hacerse y se hace cada vez más, por lavado físico o incluso centrifugado de piritas de hierro que contienen azufre, FeS_2, del carbón antes de la combustión. Se han probado modificaciones al proceso de combustión que disminuyen las temperaturas de ebullición, para reducir las cantidades de NO_x que se producen. Una vía prometedora de hacerlo parece ser quemar una pequeña cantidad de gas natural (5 a 15 por 100) con el carbón.

Otra tecnología más complicada implica «depurar» el dióxido de azufre de las emanaciones de la combustión durante o después del proceso de combustión. La primera generación de *depuradores húmedos*, exigidos en las centrales térmicas construidas desde 1978, dispersa una solución acuosa de yeso (CaO) o caliza ($CaCO_3$) en las chimeneas y aísla el azufre como una pasta difícil de manejar de sulfito de calcio, $CaSO_3$, o sulfato, $CaSO_4$. (Ver en el Capítulo 13, página 408, una discusión más completa de cómo funciona esta tecnología.) Desafortunadamente, estos primeros intentos de depuración han sido inútiles y con un montón de dificultades tecnológicas.

Una segunda generación de depuradores parecen surgir ahora en el horizonte. Varios de éstos son *depuradores secos* que producen productos residuales secos más manejables. Otros, variaciones de los depuradores húmedos, pueden: 1) reducir catalíticamente NO_x a nitrógeno molecular; 2) detener el óxido nítrico, NO, para formar fácilmente complejos de hierro, o 3) cambiar el NO_x por formas más solubles en agua que se puedan manejar más fácilmente. Una técnica potencialmente prometedora es inyectar una solución acuosa de fósforo amarillo (P_4) y caliza ($CaCO_3$) en los efluyentes para sustituir los óxidos de azufre y cambiar, a través de una serie compleja de reacciones, el NO_x en nitritos y nitratos que junto con los subproductos fosfito y fosfatos, puedan utilizarse como materiales fertilizantes.

A largo plazo es necesario desarrollar métodos más modernos para quemar carbón, incluso carbón con alto contenido en azufre. Se continúa investigando activamente en tecnologías alternativas para quemar carbón. El objetivo es producir un sistema que pueda ser acoplado en las centrales energéticas existentes e incorporado en las nuevas que se construyan. Por último, las mejores tecnologías o, incluso de una forma irónica, la resurrección de las antiguas,

como la gasificación del carbón, darán probablemente la respuesta a este problema global creciente.

RESUMEN

El azufre se conoce desde la antigüedad pero no se reconoció como un elemento hasta que Lavoisier lo hizo a finales de la década de 1700. Durante la última década del siglo XIX, Frasch desarrolló métodos de extracción de este elemento amarillo de los enormes depósitos subterráneos. El teluro lo aisló Müller de una mena de oro y posteriormente lo hizo Klaproth. Al principio Berzelius confundió el selenio con el teluro cuando analizaba tanques con residuos de ácido sulfúrico. Los Curie descubrieron el polonio radiactivo en la pecblenda a comienzos de siglo.

Las propiedades de los calcógenos se clasifican según los componentes de la red, la ley periódica, el límite metal-no metal y el efecto del par inerte. El azufre es un calcógeno más característico que el oxígeno, que es un buen ejemplo del principio de singularidad. Los potenciales normales de reducción revelan que el oxígeno es el mejor agente oxidante, y esta capacidad disminuye al descender en el grupo.

Los hidruros, óxidos y haluros no concatenados, ilustran aún más la racionalización de las propiedades del grupo de acuerdo con la red de ideas. Los hidruros disminuyen en estabilidad termodinámica e incrementan la fuerza ácida según se desciende en el grupo. El dióxido de azufre que se produce en la calcinación de sulfuros metálicos o por adición de ácidos a los sulfitos, es un óxido ácido, al igual que los análogos de selenio y teluro. El ácido sulfuroso es un ácido débil diprótico mejor denominado como dióxido de azufre hidratado. Los ácidos análogos del selenio y del teluro son ácidos más débiles. La neutralización del ácido sulfuroso produce aniones bisulfito y sulfito.

El trióxido de azufre es un poderoso agente oxidante y el anhídrido del ácido sulfúrico que, además de ser un ácido fuerte, es un buen agente oxidante y deshidratante. El ácido selénico es un ácido diprótico más débil que el sulfúrico y el ácido telúrico es todavía más débil. El ácido peroxodisulfúrico es un agente oxidante muy fuerte.

Entre los haluros no concatenados se encuentran el relativamente inerte hexafluoruro de azufre y los altamente reactivos tetrafluoruro de azufre, selenio y teluro. Dos oxohaluros importantes son cloruro de tionilo y cloruro de sulfurilo. El primero es particularmente útil en la preparación de haluros anhidros de metales.

Los alótropos del azufre en las fases sólida, líquida y gaseosa incluyen una amplia variedad de estructuras dominadas por enlaces azufre-azufre. El ciclooctazufre, supercadenas entrelazadas, cadenas helicoidales, anillos de distintos tamaños, moléculas diatómicas y átomos libres caracterizan a este elemento a diferentes temperaturas. Aunque no en la misma medida que los de azufre, los alótropos del selenio y teluro tienen cadenas concatenadas parecidas y anillos. El azufre, selenio y teluro también existen en una diversidad de policationes y polianiones concatenados.

El haluro de azufre concatenado más sencillo tiene por fórmula S_2X_2 (X = F, Cl y Br). El fluoruro es particularmente interesante ya que se presenta como dos isómeros estructurales. S_2F_2 y S_2F_{10} también contienen enlaces azufre-azufre. Se_2Cl_2 y Se_2Br_2 son los únicos haluros concatenados de selenio. Se han sintetizado polisulfanos o hidruros de azufre de fórmula H_2S_n (n = 2-8). Los oxoácidos concatenados incluyen tiosulfúrico, ditionoso, ditiónico y politiónicos. Los oxoaniones correspondientes tienen gran diversidad de propiedades y estructuras. Tanto el tiosulfato como el ditionito son agentes reductores moderadamente buenos, mientras que el ditionato es lo suficientemente estable como para ser un buen contraión.

Los nitruros de azufre son S_4N_4, S_2N_2 y $(SN)_x$. Todos estos se caracterizan por electrones π deslocalizados y por tener estructuras que nos recuerdan a las de los alótropos del azufre. El nitruro de azufre polimérico es de interés particular porque actúa como un metal monodimensional. Los ciclotiacenos son análogos a los ciclofosfacenos.

Entre las reacciones y compuestos de importancia práctica se incluyen las baterías de sodio-azufre, las aplicaciones fotoeléctricas del selenio y del teluro y el ácido sulfúrico. Las baterías de sodio-azufre tienen la característica de hacer que los vehículos eléctricos sean competitivos con los de motor de combustión interna. El selenio y el teluro son semiconductores fotosensibles útiles como fotocélulas, células solares y transistores. El semiconductor II-VI seleniuro de cadmio se utiliza particularmente en detectores de luz visible. El proceso Xerox depende de la conductividad eléctrica del selenio que es sensible a la luz. El ácido sulfúrico se fabrica por un proceso de contacto y juega un papel cada vez más importante en la industria química.

La producción de la lluvia ácida comienza cuando el dióxido de azufre de la atmósfera se oxida a trióxido de azufre por una serie compleja de reacciones. Entonces el SO_3 se hidroliza a ácido sulfúrico. Fuentes antropogénicas de dióxido de azufre son, entre otras, la quema de carbón, el refinamiento y quemado de petróleo y la fundición de menas de cobre. El pH del agua de la lluvia en el noreste de los Estados Unidos y de otras áreas bajo la influencia de estas fuentes ha decrecido a valores entre 3 y 4. Corren particularmente riesgo las áreas geográficas que presentan una pequeña capacidad natural para neutralizar esta precipitación ácida. A corto plazo, el control de la lluvia ácida contará con la purificación de los gases efluyentes de las centrales energéticas para extraer el dióxido de azufre. A largo plazo, se deberán desarrollar nuevas tecnologías, o quizá antiguas, tales como la gasificación del carbón.

PROBLEMAS

17.1. Después de lo que has leído en los Capítulos 16 y 17, los que inventaron la pólvora y las cerillas ¿reconocieron al azufre como a un elemento? Razona tu respuesta.

17.2. Los pesos atómicos de la escala de Berzelius se relacionan todos con el peso atómico del oxígeno, al cual le asignó arbitrariamente el valor de 100. Aproximadamente, ¿qué peso atómico le habrías asignado a los elementos que él ayudó a descubrir (silicio, selenio, torio, cerio, litio y circonio)?

17.3. Compara las densidades del antimonio y del teluro. ¿Se entiende que Müller los confundiera? ¿Podría esta comparación distinguir al selenio del teluro?

17.4. El polonio se produce tres veces en las series del proceso de descomposición del uranio radiactivo. El polonio 210 se desintegra vía emisión alfa con una vida media de 138,4 días. Escribe una ecuación para su desintegración.

17.5. Discute las relaciones de las afinidades electrónicas de los calcógenos. Juzga esta relación utilizando las cargas nucleares efectivas, los tamaños atómicos, etcétera.

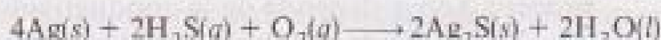
17.6. Razona las relaciones entre los radios atómicos, las energías de ionización y las electronegatividades de los calcógenos basándote en las cargas nucleares efectivas, los tamaños atómicos, etc.

17.7. En un párrafo bien escrito, haz una hipótesis de por qué el azufre es el calcógeno más representativo, incluso más que el oxígeno.

17.8. Compara los puntos de ebullición de los hidruros del Grupo 6A. ¿Por qué el hidruro más ligero es el que presenta un punto de ebullición más alto que los demás? En tu respuesta, refiérete a las propiedades atómicas (tales como electronegatividad y carga nuclear efectiva) de los átomos centrales calcógenos.

17.9. ¿Es el agua mejor ácido que el sulfuro de hidrógeno? Cita datos que sustenten tu respuesta y racionalicen el resultado.

17.10. Pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno se cree que son responsables del oscurecimiento de la plata, representado en la siguiente ecuación:



$$4Ag(s) + 2H_2S(g) + O_2(g) \longrightarrow 2Ag_2S(s) + 2H_2O(l)$$

Analiza este proceso. Identifica el agente oxidante y el agente reductor. Basándote en lo que sabes sobre el oscurecimiento de los objetos de plata, ¿de qué color crees que es el sulfuro de plata?

17.11. El seleniuro de hidrógeno, H_2Se, se obtiene por hidrólisis del seleniuro de aluminio y por reacción del seleniuro de hierro con ácido clorhídrico. Escribe las ecuaciones correspondientes a estas reacciones.

17.12. Basándote en la trama de los hidrácidos discutida en el Capítulo 11, ¿crees que los hidruros de azufre, selenio y teluro presentan su fuerza ácida más fuerte o más débil conforme se desciende en el grupo?

17.13. Escribe reacciones ajustadas para la calcinación de la pirita (FeS_2) y del cinabrio (HgS) a metales libres.

***17.14.** El dióxido de azufre puede utilizarse como un ácido de Lewis o como una base de Lewis. Describe cómo puede ser posible.

17.15. Escribe una ecuación que represente la primera constante de disociación ácida del ácido sulfuroso lo más aproximada posible.

17.16. Aunque la estructura más común del anión bisulfito en estado sólido es la que se muestra en la Figura 17.3*e*, se sabe que existe también (en particular en solución acuosa) como una estructura piramidal en la que el átomo de hidrógeno está unido a un átomo de oxígeno. Dibuja un diagrama de Lewis y otro de VSEPR de este isómero.

17.17. Calcula la constante de disociación básica del ion sulfito sabiendo que la K_{a1} y la K_{a2} del ácido sulfuroso son $1,3 \times 10^{-2}$ y $6,3 \times 10^{-8}$, respectivamente.

17.18. Basándote en la discusión de las fuerzas relativas de los oxoácidos dados en el Capítulo 11, ¿cuál sería un ácido más fuerte, el ácido sulfuroso o el ácido selenioso? Razona brevemente tu respuesta.

17.19. Escribe una ecuación ajustada del uso del sulfito para reducir el cloro a cloruro en una solución acuosa ácida. ¿Crees que esta reducción se producirá mejor o peor con concentraciones muy ácidas? Explícalo brevemente.

17.20. El trióxido de azufre se puede preparar como el trímero cíclico $(SO_3)_3$. Dibuja diagramas de Lewis y de VSEPR para cada estructura.

17.21. Explica brevemente por qué el ácido sulfúrico es un ácido más fuerte que el sulfuroso.

17.22. Discute el papel de las fuerzas intermoleculares en la determinación de la naturaleza viscosa de las soluciones acuosas concentradas del ácido sulfúrico. Dibuja un diagrama como parte de tu respuesta.

17.23. Utilizando las Tablas 12.2 y 17.1, escribe una semiecuación ajustada para la reducción del sulfato a sulfuro de hidrógeno. Calcula el potencial de reducción de esta semirreacción.

17.24. El ácido sulfúrico diluido y en frío es capaz de oxidar metales por debajo del H^+ en la tabla de los potenciales normales de reducción, pero el estado de oxidación del azufre no cambia necesariamente en estas reacciones. Escribe una ecuación que represente la oxidación del Mn a ion manganoso por el ácido sulfúrico. Calcula un valor de E° para esta reacción. (Utiliza la Tabla 12.2.)

17.25. Utilizando una tabla de los potenciales normales de reducción (por ejemplo, la Tabla 12.2), muestra las ecuaciones que representen (*a*) la oxidación del estaño a estaño(II) utilizando sólo la reducción de los iones hidrógeno del ácido sulfúrico y también (*b*) la oxidación a estaño(IV) utilizando el poder oxidante del ion sulfato del ácido sulfúrico.

17.26. Calculando los E°, demuestra que la reducción del ion hidrógeno (a H_2) del ácido sulfúrico no puede oxidar por sí misma el cobre metal a Cu(II) mientras que la reducción del ion sulfato del H_2SO_4 a SO_2 sí puede. (Utiliza los potenciales normales de reducción dados en la Tabla 12.2.)

17.27. El ácido fluorosulfúrico $FSO_2(OH)$, es un ácido muy fuerte. Escribe una estructura de Lewis para este compuesto y discute las razones de su elevada fuerza ácida.

17.28. La sulfamida $(H_2N)_2SO_2$, tiene una estructura similar a la del ácido sulfúrico. Dibuja diagramas de Lewis y de VSEPR para esta molécula.

17.29. El ácido sulfámico $(H_2N)SO_3H$, tiene una estructura similar a la del ácido sulfúrico.

(*a*) Dibuja los diagramas de Lewis y de VSEPR para esta molécula.
(*b*) Discute por qué es más normal encontrar en la forma iónica al $H_3^+NSO_3^-$, que en la forma molecular anterior.

17.30. Especula sobre la naturaleza de las fuerzas intermoleculares que existen en el ácido telúrico sólido.

17.31. Dibuja diagramas de Lewis, VSEPR y VBT del ion peroxodisulfato.

17.32. Escribe ecuaciones que representen la oxidación del ion manganeso a permanganato y del ion crómico a dicromato por el ion peroxodisulfato. Calcula E° y ΔG para ambas reacciones.

17.33. El ácido disulfuroso o pirosulfuroso $H_2S_2O_5$, no puede prepararse como un ácido libre, pero se conoce la sal del anión disulfito o pirosulfito. Dibuja un diagrama de Lewis y de VSEPR para este anión. Especula sobre cómo se podría preparar a partir de bisulfitos.

17.34. Escribe una fórmula para el ácido disulfúrico o pirosulfúrico. Dibuja los correspondientes diagramas de Lewis, VSEPR y VBT para este ácido. (*Sugerencia*: Recuerda la naturaleza del ácido pirofosfórico discutida en el Capítulo 16.)

17.35. En el SF_4 hay cuatro pares enlazantes (formando los enlaces S—F) y un par libre alrededor del azufre. Discute por qué el par no enlazante ocupa mejor una posición ecuatorial que una axial.

17.36. Describe cómo el cloruro de hierro(III) anhidro se puede preparar a partir del hexahidratado.

17.37. El polonio no existe como catión libre +6 y sólo hay unos pocos compuestos estables Po(VI), pero hay varios compuestos que contienen cationes +4 y +2. ¿Cuál crees que debe ser más covalente el $PoCl_2$ o el $PoCl_4$? Explica brevemente tu respuesta.

17.38. Las energías de enlace O—O y O=O son 146 y 496 kJ/mol, respectivamente, mientras que las de S—S y S=S son 226 y 423 kJ/mol. Razona lo siguiente:

(*a*) La energía del enlace sencillo de azufre es mayor que la del oxígeno.
(*b*) La energía del doble enlace de oxígeno es mayor que la del azufre.

17.39. Utilizando las energías de enlace dadas en el Problema 17.38, discute cuál será mas estable termodinámicamente:

(*a*) ¿El cicloctazufre S_8, o cuatro moléculas diatómicas S_2?
(*b*) ¿El cicloctaoxígeno O_8, o cuatro moléculas diatómicas O_2?

17.40. Da una fórmula y especula sobre la estructura del ciclohexazufre.

17.41. Las estructuras del S_8 y del S_8^{2+} se dan en la Figura 17.6. Utilizando un análisis de la estructura de Lewis, da una razón de por qué esta última tiene una interacción S—S transanular pero la primera no.

17.42. Analiza la estructura del Te_6^{4+} (Figura 17.6*e*) utilizando diagramas electrónicos de puntos de Lewis. ¿Se puede explicar la estructura utilizando sólo enlaces sencillos Te—Te? ¿Cómo podría el análisis de la estructura de Lewis explicar el hecho de que las distancias Te—Te dentro de la cara triangular son más cortas (2,67 Å) que las distancias Te—Te entre las caras triangulares (3,13 Å)?

17.43. Reflexiona sobre la estructura del H_2S_2. Dibuja un diagrama como parte de tu respuesta.

17.44. ¿Qué pasaría si una solución acuosa de tiosulfato se acidificara? [*Sugerencia*: Refiérete a la Ecuación (17.17).]

17.45. Basándote en el nombre de otras moléculas citadas en este capítulo, justifica el nombre de tiotionilfluoruro para SSF_2.

17.46. El ditionito se puede usar en solución básica para reducir al plomo(II) y a la plata(I) a sus correspondientes metales. Escribe ecuaciones relativas a estas dos reacciones. El ditionito se oxida a sulfito en estos procesos.

17.47. Dibuja diagramas de Lewis y VSEPR para el anión tritionato, $S_3O_6^{2-}$.

17.48. Dibuja varias estructuras resonantes para el S_4N_4, teniendo en cuenta:

(*a*) Que las longitudes del enlace S—N son intermedias entre las de los enlaces S—N sencillo y doble.
(*b*) Las interacciones S—S que se encuentran en la molécula.

17.49. ¿Compara el número de electrones de S_4N_4 con el de S_8 y S_8^{2+}? ¿Compara estos números con el número de interacciones transanulares S—S? Analiza la relación entre estos resultados. (*Sugerencia*: Un análisis de las estructuras de Lewis te puede resultar útil aquí.)

17.50. Considerando los resultados obtenidos en el Problema 17.49, analiza la estructura del compuesto $S_4(NH)_4$.

17.51. Dibuja las estructuras resonantes del dinitruro de diazufre, S_2N_2, teniendo en cuenta que las longitudes de enlace son intermedias entre las de los enlaces S—N sencillo y doble.

***17.52.** Tanto el oxígeno como el azufre son calcógenos y ambos forman compuestos de fórmula empírica EN (donde E = azufre u oxígeno) con nitrógeno. Utilizando lo que sabes acerca de la estabilidad, estructura y el tipo de enlace utilizado en estas moléculas, comenta el principio de singularidad.

17.53. Analiza la relación entre el arseniuro de germanio y de galio con el seleniuro de zinc. ¿Tiene sentido que el GaAs y el ZnSe sean también buenos semiconductores?

17.54. ¿Crees que el fosfuro de aluminio podría ser un semiconductor? ¿Por qué?

17.55. Discute la temperatura, presión y concentración de oxígeno óptimas (altas o bajas) con las que se obtiene el máximo de trióxido de azufre (de la oxidación del dióxido de azufre con oxígeno molecular). Considera los puntos de vista termodinámico y cinético.

17.56. Resume en cuatro ecuaciones importantes la producción industrial del ácido sulfúrico a partir del azufre.

17.57. Tal y como se describió en el Capítulo 10, el óxido de deuterio, D_2O, se puede preparar por electrólisis del agua. ¿Cómo podrías preparar el compuesto D_2SO_4?

17.58. Además del fosfato triple y del mismo amoníaco, otro fertilizante importante es el sulfato de amonio. Analiza cómo se podrá producir eficazmente.

17.59. ¿Por qué el problema de la lluvia ácida es más importante en la zona noreste de los Estados Unidos que en cualquier otra región?

17.60. ¿Crees que en ausencia de lluvia ácida, el pH del agua de la lluvia sería 7,0? Explícalo brevemente.

17.61. A pesar de que las nuevas tecnologías se desarrollan para extraer las emisiones de dióxido de azufre de las centrales energéticas de combustibles sólidos, todavía perdura un gran problema. Identifica y discute brevemente este problema.

CAPITULO 18

GRUPO 7A: LOS HALOGENOS

Los elementos del Grupo 7A, flúor, cloro, bromo, yodo y astato, se conocen colectivamente como *halógenos*, que significa «productores de sales». El nombre se aplicó primero al cloro debido a su capacidad de combinarse con los metales para formar sales. Se sabe que todos, excepto el extremadamente raro y poco conocido astato, tienen la misma capacidad. Aunque se produce la variación normal de las propiedades del grupo, las sorprendentes similitudes entre estos elementos nos recuerdan a los metales alcalinos y alcalinotérreos.

Después de las secciones normales sobre la historia de los descubrimientos y la aplicación de la red de ideas a los halógenos, se continúa con secciones especiales sobre: 1) los oxoácidos y sus sales, y 2) las combinaciones interhalogenadas. La sección sobre las reacciones y los compuestos de importancia práctica va a continuación y, por último, el tema seleccionado para tratar en profundidad, que se dedica a la amenaza de los clorofluorocarbonos para la capa de ozono.

18.1. DESCUBRIMIENTO Y SEPARACION DE LOS ELEMENTOS

Según se muestra en la Figura 18.1, los halógenos se descubrieron en este orden: cloro, yodo, bromo, flúor y, por último, el radiactivo astato. Esta sección describe el descubrimiento de estos elementos por orden cronológico. Dada nuestra experiencia en los otros grupos, no nos sorprende que el cloro sea el halógeno más representativo. Por tanto, es conveniente considerarlo en primer lugar.

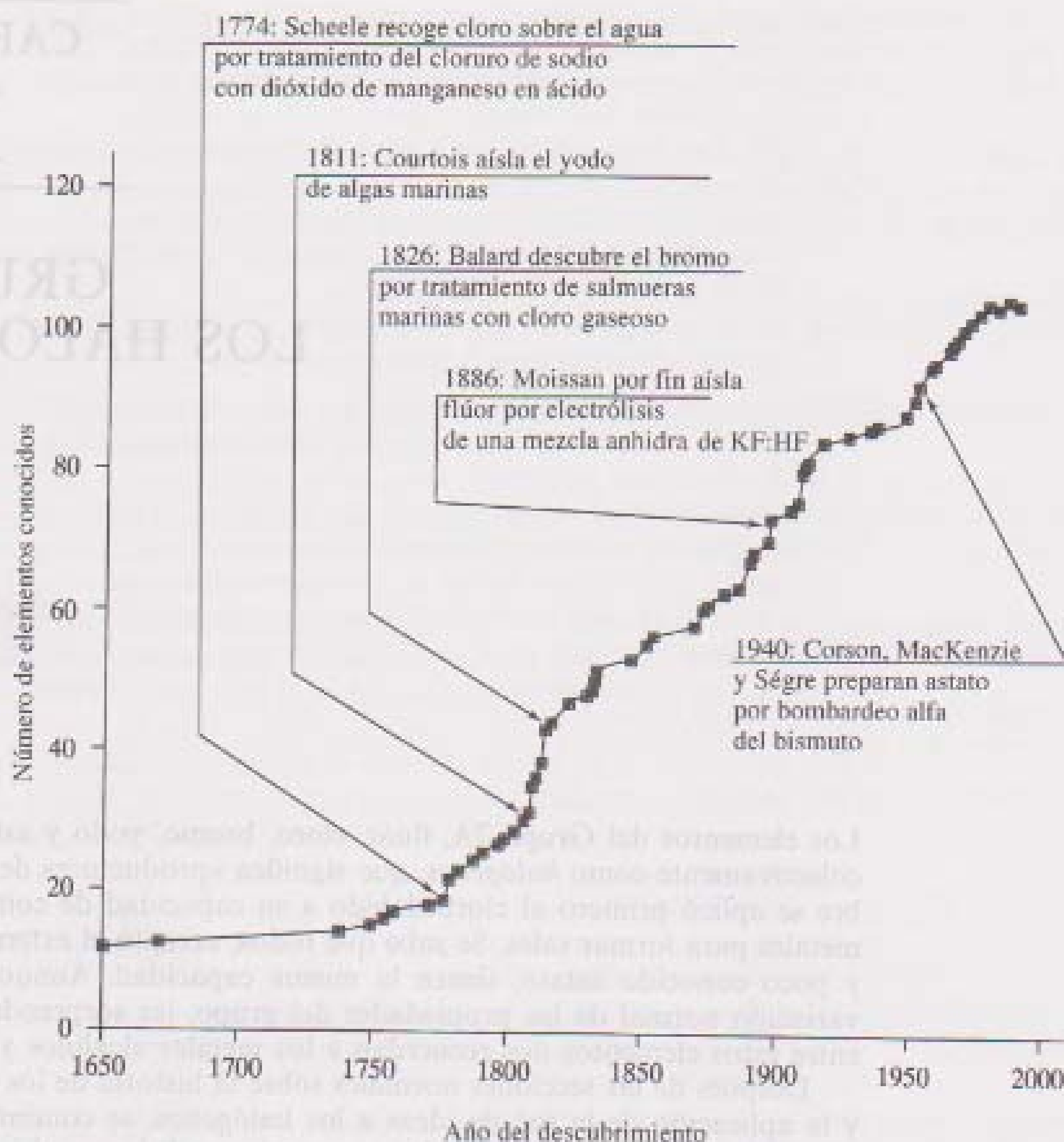
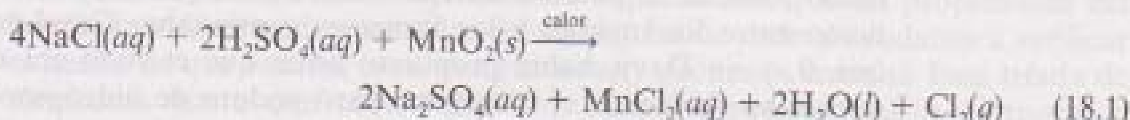


Figura 18.1. El descubrimiento de los elementos del Grupo 7A sobreimpreso en la gráfica del número de elementos conocidos frente al tiempo.

Cloro

El cloro lo descubrió un químico al que ya hemos encontrado antes, Karl Wilhelm Scheele. Scheele, como recordarás, a menudo estuvo a punto de descubrir nuevos elementos y oficialmente se le cita como el descubridor del oxígeno junto con Priestley. Esta vez el químico sueco ganó la partida. El cloruro de sodio, como puedes imaginar, se había conocido durante siglos. El mismo Priestley fue el primero en acumular (sobre mercurio) el cloruro de hidrógeno gaseoso, soluble en agua, obtenido por tratamiento de cloruro de sodio con ácidos fuertes. Dos años después, en 1774, Scheele calentó cloruro de sodio con ácido sulfúrico y dióxido de manganeso. El ácido pronto adquirió

un olor sofocante, y entonces comenzó a emanar un gas verde pálido soluble sólo ligeramente en agua. La preparación de Scheele, todavía un método clásico de preparación de pequeñas cantidades de cloro, se representa en la Ecuación (18.1):



$$4NaCl(aq) + 2H_2SO_4(aq) + MnO_2(s) \xrightarrow{\text{calor}} 2Na_2SO_4(aq) + MnCl_2(aq) + 2H_2O(l) + Cl_2(g) \qquad (18.1)$$

Scheele descubrió que el cloro daba al agua un sabor ácido y, ya que Lavoisier había postulado anteriormente que todos los ácidos contenían oxígeno, el sueco pensó que había obtenido un nuevo compuesto de oxígeno. Y lo que es más, se fundó una escuela de pensamiento francesa (entre los que se encontraban Gay-Lussac y Thénard) sobre la idea de que el oxígeno, el «productor de ácido», era un componente necesario de todos los ácidos. Humphry Davy, el pintoresco inglés al que ya hemos encontrado tantas veces con anterioridad, no opinaba lo mismo sobre los ácidos. En 1810, anunció su pugna de que el gas verde pálido era un nuevo elemento y lo denominó *cloro* del griego *chloros*, que significa «verde pálido» o «amarillo verdoso». Davy, y la escuela inglesa estaban, al final, en lo cierto. Davy demostró que el cloruro de hidrógeno en agua era un ácido que no contenía oxígeno, y Gay-Lussac, probablemente con disgusto, demostró que el HCN, entonces conocido como ácido prúsico, tampoco contenía oxígeno. Davy sugirió que lo que era característico de los ácidos era el hidrógeno, un concepto que perduró durante muchos años.

Scheele también había observado que el cloro podía decolorar flores y hojas verdes. Esta capacidad para blanquear se enfatizó desde el principio. También se supo que era un buen desinfectante y, por supuesto, todavía se utiliza con este fin. El olor del cloro gaseoso no es muy diferente del de tu clorada piscina municipal. El cloro tiene también su lado oscuro. Fue el primer gas de guerra, utilizado por primera vez por los alemanes contra los ingleses en 1915. Afortunadamente, la Primera Guerra Mundial fue el único de los grandes conflictos en que la guerra química jugó un papel significante. El cloruro de sodio continúa siendo la principal fuente de cloro y, últimamente, de todos los compuestos del cloro.

Yodo

Bernard Courtois, químico francés, estaba involucrado en la fabricación de nitrato de potasio (salitre) a partir del carbonato de potasio (potasa), comúnmente obtenido de la quema de algas marinas. Parte del procedimiento implicaba la eliminación de impurezas por calentamiento de las algas con ácido. En una ocasión en 1811 añadió demasiado ácido sulfúrico y, para su sorpresa, produjo un asombroso vapor violeta con un olor penetrante similar al del cloro. Por último el precioso gas púrpura condensó en cristales oscuros, brillantes, casi metálicos. Sospechando que tenía en la mano un nuevo elemento,

Courtois realizó algunos experimentos preliminares pero, falto de confianza, consultó con otros que casi le robaron su descubrimiento.

Como era la costumbre normal en aquel tiempo, al final se le consultó a Davy. De nuevo, hizo la hipótesis de que era otro elemento nuevo, al cual llamó *yodo*, de la palabra Griega *ioeides*, que significa «violáceo». La competición entre los ingleses y los franceses continuaba. Gay-Lussac se quejó de que él, y no Davy, había propuesto antes que el yodo era un elemento. De nuevo, no sin ironía, el francés preparó yoduro de hidrógeno, otro ácido que no contenía oxígeno y demostró que cuando se le añadían metales, se producían varios yoduros e hidrógeno gas. Las batallas entre franceses e ingleses no sólo concernían a los territorios del nuevo mundo sino que también se extendían al mundo de la ciencia.

Resulta que el yodo se encuentra concentrado en las algas marinas, que hoy en día continúan siendo una de las fuentes primarias del elemento. A comienzos del siglo XVIII, también se sabía que la «esponja quemada» y las cenizas de las algas eran remedios parciales para el bocio, nombre que se da a la inflamación de la glándula tiroides de la base del cuello. La gente naturalmente se preguntaba si estos dos hechos podrían relacionarse. De hecho, ahora sabemos que la glándula tiroides produce tiroxina, un aminoácido que contiene yodo y es responsable de la regulación del crecimiento. Cuando la tiroides no consigue suficiente yodo, crece para intentar incrementar la cantidad de yodo que consigue bioquímicamente. Hoy una pequeña cantidad de yoduro de potasio añadida a la sal de mesa, combinación denominada *sal yodada*, proporciona la cantidad de yodo necesaria para prevenir el bocio. Una solución de KI e I_2 en alcohol, denominado *tintura de yodo*, fue durante muchos años el tratamiento casero más común para tratar heridas externas pequeñas.

Bromo

Así, por el año 1820 se conocían dos halógenos. ¿Había otros? En 1826, Antoine Jérôme Balard, un joven ayudante químico francés interesado por la química del mar, pasó una corriente de cloro gaseoso a través de la solución madre (la solución saturada que queda después de la precipitación de una sal) de algunas salmueras con las que había estado trabajando. De esta reacción aisló un líquido marrón rojizo que se vaporizaba fácilmente a un vapor de color rojo de olor fuerte e irritante que recordaba al del cloro. Este líquido tenía propiedades aparentemente intermedias entre las que presentaban el cloro gaseoso y el yodo sólido. De hecho, durante un tiempo Balard estuvo convencido de que había aislado un compuesto de yodo y cloro pero, rápidamente, lo pensó mejor y anunció que había descubierto un nuevo elemento. (Justus von Liebig, un químico alemán al que no hemos tenido ocasión de mencionar anteriormente, también había aislado esta misma sustancia, y pensó que era cloruro de yodo. Liebig solamente lo puso en una botella con la etiqueta ICl y continuó con su trabajo. Después del anuncio de Balard descubrió que él también había preparado este elemento nuevo, pero que no se

había dado cuenta.) Mientras, Balard denominó a su nuevo elemento «muride», debido a su origen marino, el tercer halógeno pronto se instituyó como *bromo*, de la palabra griega *bromos* de «fétido».

Tras el descubrimiento del bromo, el número de halógenos continuó siendo tres durante sesenta años. Se reconoció rápidamente que las propiedades del bromo eran intermedias entre las del cloro y las de yodo y ayudaron a verificar el hecho de que los tres eran elementos muy próximos entre sí. Esta tríada de elementos (junto con otros como litio, sodio y potasio; calcio, estroncio y bario; y azufre, selenio y teluro) fueron parte del armazón construido fuerte y rápidamente para establecer la tabla periódica de los elementos. Mendeleev fue el primero en proponer el orden de la tabla periódica moderna en la década de 1870.

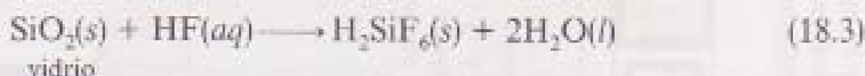
Flúor

El cuarto halógeno resultó ser el más fugaz. El espato-flúor o fluorita (CaF_2) puede tener una diversidad de colores dependiendo de las impurezas que presente. El nombre deriva del latín *fluere*, que significa «fluir», ya que estos minerales se utilizaban como fundentes, es decir, para hacer que una mena metálica licuara y fluyera a bajas temperaturas. Después resultó que el espato-flúor emitía una luz blanca azulada cuando se calentaba. Esta propiedad, a pesar de que esta definición se ha extendido considerablenente en el lenguaje cotidiano, todavía se denomina *fluorescencia*. En 1670, un cortador de vidrio llamado Heinrich Schwanhard trató espato-flúor con un ácido fuerte y, podemos estar seguros que se sorprendió al darse cuenta de que los cristales de sus gafas perdieron transparencia. Se quedaron grabadas. No pasó mucho tiempo antes de que se fabricaran bonitos dibujos sobre vidrio por grabación selectiva.

Scheele estudió este proceso cuidadosamente. Cuando calentaba diferentes espato-flúor con ácido sulfúrico, las superficies internas de sus vasos de vidrio se corroían, aparecía un nuevo ácido y quedaba una masa sólida. Dedujo que era imposible aislar el ácido porque reaccionaba absolutamente con todo. Scheele había preparado lo que hoy conocemos como ácido fluorhídrico, HF, que resultó ser el que reaccionaba con el vidrio de sus vasos. Estas reacciones se resumen en las Ecuaciones (18.2) y (18.3):



$$\underset{\text{espato-flúor}}{CaF_2(s)} + H_2SO_4(aq) \xrightarrow{\text{calor}} 2HF(aq) + CaSO_4(aq) \qquad (18.2)$$



$$\underset{\text{vidrio}}{SiO_2(s)} + HF(aq) \longrightarrow H_2SiF_6(s) + 2H_2O(l) \qquad (18.3)$$

Siguieron una serie de acontecimientos trágicos para aislar un elemento de este nuevo ácido de espato-flúor. Davy mostró que el ácido no contenía oxígeno, y probó que la separación de sus elementos constituyentes era difícil y peligrosa. Davy, Gay-Lussac y Thénard, entre muchos otros, sufrieron mucho por la inhalacion de pequeñas cantidades de HF durante sus experi-

mentos. Un estudiante de Gay-Lussac, Edmond Frémy, ensayó la descomposición electrolítica de la fluorita (CaF_2) para producir flúor, pero el fugaz cuarto halógeno reaccionó demasido deprisa para poder ser aislado.

En 1886, Ferdinand Frédéric Henri Moissan, que resultó ser un estudiante de Frémy, tuvo éxito donde su mentor falló. (Moissan también tuvo que interrumpir su trabajo varias veces para reponerse del envenenamiento por HF y F_2.) Finalmente aisló este elemento tan reactivo electrolizando una mezcla de fluoruro de hidrógeno y fluoruro de potasio con electrodos de platino-iridio en un vaso de platino. Enfrió el aparato para reducir la actividad del gas amarillo pálido resultante. La Ecuación (18.4) resume este proceso, que fue el único método de preparación de flúor durante un siglo y que todavía hoy continúa siendo el principal método:



$$2HF \text{ (en KF fundido)} \xrightarrow[-50\,^\circ C]{\text{electrólisis}} H_2(g) + F_2(g) \qquad (18.4)$$

(Se deben tomar muchas precauciones para mantener los productos gaseosos separados, ya que vuelven a formar HF explosionando.) Moissan recibió el Premio Nobel de química en 1906, venciendo sólo por un voto a otro químico, discutiblemente incluso más digno, Dmitri Mendeleev.

Astato

No hay isótopos estables del halógeno más pesado. Se preparó por primera vez en 1940 por D. R. Corson, K. R. MacKenzie y E. Segrè por bombardeo alfa de bismuto, como se muestra en la Ecuación (18.5):



$$^{209}_{83}Bi + ^{4}_{2}He \longrightarrow 2\,^{1}_{0}n + ^{211}_{85}At \qquad (18.5)$$

Su nombre deriva del griego *astatos*, que significa «inestable». Aunque hay veinte isótopos conocidos del astato, el At 211, con una vida media de 7,21 h, resulta ser uno de los más estables. Dada la inestabilidad de este elemento, no resulta sorprendente que haya probablemente menos de una onza de astato en la corteza terrestre, haciéndole el elemento terrestre más raro que se pueda encontrar en forma natural. Se sabe poco sobre su química. La mayor parte de las cosas que se conocen se deben al trabajo realizado con soluciones acuosas muy diluidas (alrededor de 10^{-14} *M*).

18.2. PROPIEDADES FUNDAMENTALES Y LA RED DE IDEAS

La Figura 18.2 nos muestra a los halógenos sobreimpresos en la red de ideas. La Tabla 18.1 presenta la relación normal de las propiedades de grupo que, después de un estudio profundo, han resultado ser tan uniformes como las encontradas en los Grupos 1A y 2A.

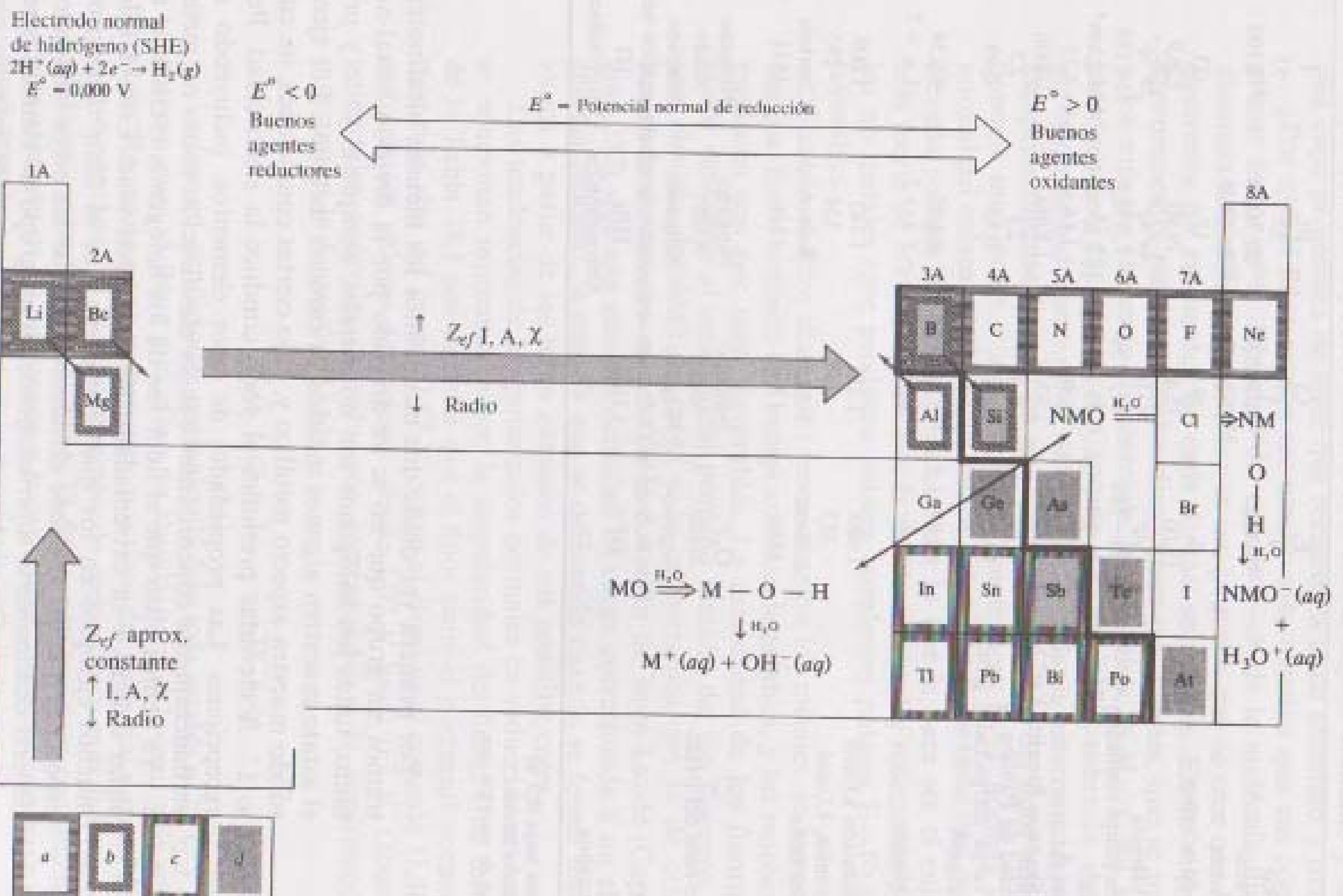


Figura 18.2. Los halógenos (Grupo 7A) sobreimpresos en la red de ideas interrelacionadas incluyendo las tendencias en las propiedades periódicas, el caracter ácido-base de los óxidos de los metales y no metales, las tendencias en los potenciales normales de reducción, (*a*) el principio de singularidad, (*b*) el efecto diagonal, (*c*) el efecto del par inerte y (*d*) la división metal-no metal.

Tabla 18.1. Propiedades fundamentales de los elementos del Grupo 7A. [Ref. 24]

	Flúor	**Cloro**	**Bromo**	**Yodo**	**Astato**
Símbolo	F	Cl	Br	I	At
Número atómico	9	17	35	53	85
Isótopos naturales, A/% abundancia	^{19}F/100	^{35}Cl/75,53 ^{37}Cl/24.47	^{79}Br/50,54 ^{81}Br/49,46	^{127}I/100	$^{210}At^{a}$
Número total de isótopos	6	9	17	23	24
Peso atómico	19,00	35,45	79,90	126,9	(210)
Electrones de valencia	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$	$6s^2 6p^5$
Punto de fusión/punto ebullición °C	−220/−188	−101/−34	−7,3/58,8	114/184	302/337
Densidad, g/cm³	1,81 g/l	3,21 g/l	3,12 g/cm³	4,94 g/cm³	
Radio covalente Å	0,72	0,99	1,14	1,33	
Radio iónico, Shannon-Prewitt, Å (C.N.)	1,19(6)	1,67(6)	1,82(6)	2,06(6)	
Electronegatividad de Pauling	4,0	3,0	2,8	2,5	2,2
Densidad de carga (carga/radio iónico), unidad de carga/Å	0,84	0,60	0,55	0,49	
$E°$,[b] V	+2,87	+1,36	+1,07	+0,54	+0,3
Estados de oxidación	−1	−1 a +7	−1 a +7	−1 a +7	−1, +1, +3(?), +5
Energía de ionización kJ/mol	1.680	1.251	1.143	1.009	916
Afinidad electrónica, kJ/mol	−333	−348	−324	−295	
Descubierto por/fecha	Moisson 1886	Scheele 1774	Balard 1826	Courtois 1811	Corson, MacKenzie, Segrè 1940
prc[c] O_2	O_2F_2	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Carácter ácido-base del óxido	Acido	Acido	Acido	Acido	Acido
prc N_2	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
prc halógenos	(Ver la Sección 18.4 sobre compuestos interhalogenados neutros e iónicos)				
prc hidrógeno	HF	HCl	HBr	HI	HAt
Estructura cristalina	—	—	Ortorrómbica	Ortorrómbica	

[a] Vida media más larga (8,3 h).
[b] $X_2 \rightarrow X^-$, solución básica.
[c] prc = producto de reacción con.

Por primera vez desde que estudiamos los metales alcalinotérreos, encontramos un grupo que no se ve dividido por la división metal-no metal. Por tanto, todos los halógenos son no metales, aunque el yodo y probablemente el astato muestren algunos indicios de carácter metálico. Por ejemplo, el yodo sólido muestra aspecto metálico y, bajo ciertas condiciones, un catión complejo I^+. A elevadas presiones el yodo conduce la electricidad. Pero éstas son excepciones. Las propiedades de estos elementos, incluyendo al yodo, son verdaderamente concordantes con su clasificación como no metales.

Ya hemos visto que el flúor fue de los halógenos estables el más difícil de aislar debido a su extremadamente alta reactividad. Este es sólo uno de los muchos ejemplos en los que se observa que el flúor tiene propiedades tan especiales que no se puede clasificar igual que los otros halógenos, por lo que debería denominarse *superhalógeno*. En un grupo de elementos reactivos, es el superreactivo. Se combina con todos los elementos excepto con el helio, el neón y con el argón. El flúor diatómico es tan reactivo que arrancará una molécula de hidrógeno de todos sus compuestos excepto del HF. La madera,

el papel e incluso el agua prenden en llamas cuando se exponen a una corriente de flúor gaseoso. Los metales reaccionan violentamente para producir sales, aunque con unos pocos, como con el cobre, níquel, aluminio y hierro, forma una capa protectora de flúor que recuerda a la de aluminio y oxígeno.

¿Por qué el flúor resulta ser mucho más reactivo que sus congéneres? El primer factor es la debilidad del enlace F—F de la molécula diatómica. La distancia internuclear flúor-flúor es tan pequeña que se cree que los pares de electrones no enlazantes de cada átomo se repelen. En la misma línea de razonamiento, puedes recordar discusiones precedentes, que se puede aplicar a los enlaces elemento-elemento de la hidrazina, N_2H_4, y del peróxido de hidrógeno, H_2O_2. (Mira el Capítulo 12, pág. 373, sobre la estructura del peróxido de hidrógeno.) Por otro lado, los enlaces heteronucleares E—F son excepcionalmente fuertes. La alta electronegatividad del flúor añade un componente muy polar o iónico a todos los enlaces E—F además de la fuerza normal del enlace covalente. El enlace hidrógeno-flúor tiene una peculiarmente elevada energía de enlace (568 kJ/mol), lo que le hace ser el enlace sencillo más fuerte de los conocidos. Por la misma razón, las reacciones del flúor con los no metales (que producen enlaces covalentes polares E—F) son las más favorables.

Cuando el flúor diatómico reacciona con los metales, se forman fluoruros iónicos. Estos también son excepcionalmente estables, y las reacciones que los producen son por tanto favorables. La estabilidad de los fluoruros iónicos puede atribuirse al excepcional pequeño tamaño del ion fluoruro, que lleva a una elevada densidad de carga si la comparamos con la de otros aniones. Recuerda de nuestro estudio de la ecuación de Born-Landé (Capítulo 8, página 232), que una elevada densidad de carga corresponde a un alto valor de energía reticular, la energía que se desprende cuando se forma una estructura iónica a partir de los iones gaseosos de sus constituyentes.

Las tendencias de los potenciales normales de reducción en los halógenos se relacionan íntimamente con la singularidad del flúor. Una mirada rápida de la Tabla 18.1 nos muestra que el flúor tiene el potencial normal de reducción más alto del grupo (2,87 V) y que el cloro es el segundo (1,36 V), con el resto de los valores decreciendo desde 1,07 V hasta 0,3 V. Observa que los potenciales normales de reducción corresponden a la semirreacción que se muestra en la Ecuación (18.6):



$$X_2(s,\, l,\, g) + 2e^- \longrightarrow 2X^-(aq) \qquad (18.6)$$

La fase en condiciones normales (la fase más estable a 25 °C y 1 atm) es la gaseosa para el flúor y el cloro, la líquida para el bromo y la sólida para el yodo. Recuerda que a valores más positivos del potencial normal de reducción, más espontánea es la semirreacción de reducción y más fuertes son las propiedades oxidantes del halógeno. El flúor, por tanto, es con mucho, el agente más oxidante de los halógenos, y la capacidad oxidante disminuye al descender en el grupo.

¿Por qué el flúor es un agente oxidante tan fuerte? La excepcionalmente baja energía de enlace del F_2 hace que sea relativamente fácil romper el enlace

F—F y favorece la semirreacción anterior. Asimismo, la elevada densidad de carga del pequeño ion fluoruro produce una elevada energía exotérmica de hidratación (la energía que se desprende cuando un ion gaseoso se rodea de moléculas de agua polares). Sólo la baja afinidad electrónica del flúor, comparada con la de sus congéneres, evita la imparable espontaneidad de la reducción del $F_2(g)$ a $F^-(aq)$. La razón principal del menor poder oxidante de los halógenos más pesados es el descenso de la energía de hidratación (conforme los iones son mayores) y el descenso de los valores de la afinidad electrónica.

Ahora podemos apreciar mejor por qué el flúor, uno de los más poderosos agentes oxidantes, era tan difícil de aislar. Cuando se electroliza una solución acuosa de HF, se produce $H_2(g)$ y $F_2(g)$. Sin embargo, tal y como se muestra en las Ecuaciones (18.7), el flúor gaseoso es un agente oxidante mejor que el oxígeno e inmediatamente oxida el agua a oxígeno gaseoso. Moissan resolvió este problema utilizando una mezcla anhidra en vez de la solución acuosa de HF y KF.



$$2[F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)] \qquad E^\circ = +2{,}87\ V \qquad (18.7a)$$



$$2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \qquad E^\circ = -1{,}23\ V \qquad (18.7b)$$



$$2F_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4F^-(aq) + O_2(g) + 4H^+(aq) \qquad E^\circ = +1{,}64\ V \qquad (18.7c)$$

El cloro se produce industrialmente por el «proceso clor-alcali» en el que una salmuera (una solución muy concentrada de cloruro sódico) se electroliza continuamente utilizando varias celdas. La reacción global para este proceso se muestra en la Ecuación (18.8):



$$2NaCl(aq) + 2H_2O \xrightarrow{\text{electrólisis}} 2NaOH + Cl_2(g) + H_2 \qquad (18.8)$$

Hasta hace poco tiempo, se utilizaban una amalgama de celdas en las que el mercurio fundido se utilizaba como cátodo y distintos materiales como ánodos. Desafortunadamente, utilizando esta celdas, se desprendían pequeñas cantidades de mercurio que proporcionalmente eran significativas. Por esta razón estas celdas de mercurio se han ido reemplazando poco a poco por membranas selectivas a iones, mucho más modernas.

Los otros halógenos se pueden producir rápidamente oxidando soluciones acuosas del haluro como se muestra en la Ecuación (18.9) para el bromo:



$$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq) \qquad E^\circ = +1{,}36\ V \qquad (18.9a)$$



$$2Br^-(aq) \longrightarrow Br_2(l) + 2e^- \qquad E^\circ = -107\ V \qquad (18.9b)$$



$$Cl_2(g) + 2Br^-(aq) \longrightarrow 2Cl^-(aq) + Br_2(l) \qquad E^\circ = +0{,}29\ V \qquad (18.9c)$$

Esta es una clase de reacción que Balard utilizó primero para aislar bromo líquido y todavía es la base de la preparación comercial del elemento a partir de agua de mar. La ecuación anterior es verdaderamente una hipersimplifica-

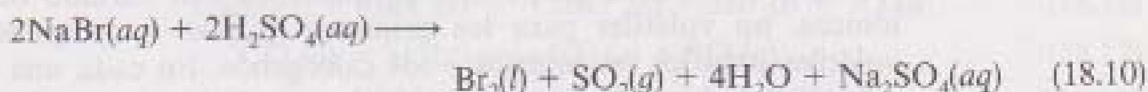
ción del actual proceso industrial. Recuerda, por ejemplo, que los potenciales normales de reducción se tabulan en soluciones 1 *M* y a la presión de gas de 1 atm. Las reacciones anteriores generalmente se producen a concentraciones y presiones considerablemente mayores.

Hidruros

Según nuestra costumbre, pasamos a considerar los hidruros, óxidos, oxoácidos y haluros del grupo. No obstante, la química de los oxoácidos de los halógenos es tan extensa que la Sección 18.3 se dedica exclusivamente a ellos.

Los hidruros se pueden producir por combinación directa de los halógenos con hidrógeno. El flúor y el hidrógeno se combinan con una fuerza explosiva y las mezclas de cloro con hidrógeno se pueden volver explosivas si se exponen a la luz. Los productos de tales reacciones se denominan *haluros de hidrógeno* si son gases, pero si se ponen en solución acuosa se tornan ácidos y se denominan *ácidos hidrácidos*[1]. Recuerda del Capítulo 11 que la fuerza de estos ácidos aumenta al descender en el grupo. El HF no es un ácido fuerte principalmente debido a que la energía del enlace H—F es muy alta.

Los ácidos fluorhídrico y clorhídrico también se pueden preparar haciendo actuar otros ácidos fuertes sobre los haluros. Por ejemplo, Priestley preparó por primera vez el cloruro de hidrógeno de esta forma y los intentos de Scheele de preparar de forma similar el fluoruro de hidrógeno se vieron frustrados sólo por la reacción consiguiente del HF con sus vasos de vidrio. Sin embargo, cuando los bromuros y los yoduros se tratan con ácido sulfúrico, se producen los elementos antes que los hidruros. Y lo que es más, así fue como Courtois obtuvo por primera vez yodo. Observa que el moderado poder oxidante del ácido sulfúrico es suficiente para producir yodo a partir de yoduros pero no flúor o cloro a partir de los haluros correspondientes. La Ecuación (18.10) ilustra esta reacción para el bromo:



$$2NaBr(aq) + 2H_2SO_4(aq) \longrightarrow Br_2(l) + SO_2(g) + 4H_2O + Na_2SO_4(aq) \qquad (18.10)$$

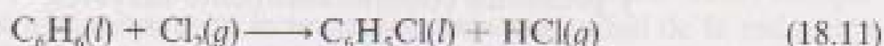
Además de la reacción directa de los elementos, el bromuro de hidrógeno y el yoduro de hidrógeno también se pueden preparar por hidrólisis de los trihaluros de fósforo.

A pesar de que el HCl se preparó durante muchos años por reacción de la sal de roca (NaCl) con otros ácidos, la fuente moderna más importante de ácido clorhídrico es la cloración de los hidrocarburos utilizando cloro gaseoso. Por ejemplo, cuando se clora benceno como se muestra en la Ecuación (18.11), se produce clorobenceno, un solvente importante, junto con cloruro de hidrógeno como subproducto. El cloruro de hidrógeno es un importante producto químico industrial que se utiliza para producir cloruro de amonio a partir de

---

[1] Las soluciones acuosas de los haluros de hidrógeno tienen nombres especiales que se forman por adición del sufijo hídrico a la raíz del elemento.

amoníaco, para la síntesis de dióxido de cloro, un importante blanqueador industrial y lo más importante para «conservar» (eliminando los óxidos) la superficie del acero y de otros metales:



$$C_6H_6(l) + Cl_2(g) \longrightarrow C_6H_5Cl(l) + HCl(g) \qquad (18.11)$$

El fluoruro de hidrógeno, como hemos visto, es extremadamente reactivo. Ataca al vidrio y por tanto se debe almacenar en envases de plástico, Teflón o de metales inertes. El HF líquido es, de alguna forma, el solvente universal, disolviendo (en realidad reaccionando con) un número de óxidos que no se disuelven de otro modo, como los de uranio, silicio y boro. El HF se caracteriza por los enlaces de hidrógeno que son los más fuertes posibles. De hecho, recuerda que el flúor es la «F» de la fórmula FONCl a la que nos referimos en el Capítulo 11 (pág. 326). Estos fuertes enlaces de hidrógeno hacen posible el ion bifluoruro acuoso, $F—H—F^-$, que se encuentra en el ácido fluorhídrico concentrado o cuando se añade una sal fluorada al ácido. La mezcla anhidra de fluoruro de potasio y fluoruro de hidrógeno, utilizada por Moissan para preparar flúor gas, a veces se nombra como *bifluoruro de potasio*, KHF_2, ya que contiene al anión bifluoruro. Este ion lineal tiene dos enlaces H—F de igual longitud y es quizá el mejor conocido de los enlaces tres-centros-cuatro-electrones. (Mira en el Capítulo 14, pág. 439, una discusión ampliada de los enlaces multicéntricos.) En la fase de vapor, el HF se caracteriza por unidades poliméricas, como las del hexámero $(HF)_6$, unidas por enlaces de hidrógeno F—H - - - F.

Haluros

A través de nuestro viaje por los elementos representativos, hemos considerado los haluros de cada grupo. Sus propiedades han variado desde compuestos iónicos, no volátiles para los primeros grupos, a compuestos moleculares volátiles para los pnicógenos y los calcógenos. En cada una de las secciones sobre los haluros hemos discutido brevemente algunos de los métodos de síntesis. En este punto, es acertado resumir algunas de las tendencias generales que hemos enumerado anteriormente y quizá extendernos ligeramente en su discusión.

Aunque es difícil sistematizar todos los métodos de síntesis que hemos enumerado, se pueden dividir en tres clases de reacciones:

1. Reacción directa de los elementos.
2. Reacciones de los óxidos o hidróxidos con los haluros de hidrógeno.
3. Reacciones de óxidos covalentes o de haluros inferiores con fluoruros covalentes.

1. La reacción directa de diversos elementos con los halógenos es el método más frecuente de preparar haluros. No hay duda de que este método funciona para los Grupos 1A y 2A, pero se debe realizar con mucha precaución. Después de todo estos metales son excelentes agentes reductores y los

halógenos, como ya hemos discutido, son excelentes agentes oxidantes. Las reacciones entre tales elementos no nos sorprende que sean violentas, incluso explosivas y no son particularmente seguras o prácticas en muchas ocasiones. Para los Grupos 3A y 4A, las reacciones con el cloro, bromo y yodo funcionan bien, pero los fluoruros normalmente se producen mejor por los procedimientos alternativos descritos en el párrafo siguiente. Para los Grupos 5A y 6A, en las reacciones con el flúor es más probable que se produzcan los estados de oxidación más altos, mientras que con los halógenos más pesados se producen los más bajos.

2. Las propiedades básicas de los hidróxidos y óxidos metálicos hacen que sus reacciones con el haluro de hidrógeno adecuado sean una forma excelente de preparar los haluros metálicos. Estas reacciones, mostradas en forma general en las Ecuaciones de la (18.12) a la (18.14), también se aplican a diversos haluros de metales de transición:



$$MOH(aq) + HX(aq) \longrightarrow MX(s) + H_2O \quad (18.12)$$



$$MO(s) + 2HX(g) \longrightarrow MX_2(s) + H_2O \quad (18.13)$$

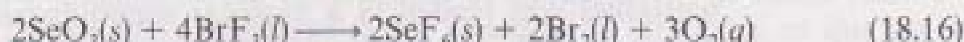


$$M_2O_3(s) + 6HX(g) \longrightarrow 2MX_3(s) + 3H_2O \quad (18.14)$$

3. Las reacciones de diversos óxidos con haluros covalentes presentan una categoría menos precisa de procedimientos de síntesis. Sin embargo, estos agentes halogenantes como trifluoruro de cloro (ClF_3), trifluoruro de bromo (BrF_3), tetrafluoruro de azufre (SF_4) y tetracloruro de carbono (CCl_4) a menudo son efectivos para preparar cloruros y particularmente fluoruros de diversos elementos. De nuevo este método se puede aplicar también a los haluros de metales de transición. Unas cuantas reacciones típicas se muestran en las Ecuaciones (18.15) a (18.18):



$$6NiO(s) + 4ClF_3(l) \longrightarrow 6NiF_2(s) + 2Cl_2(g) + 3O_2(g) \quad (18.15)$$



$$2SeO_3(s) + 4BrF_3(l) \longrightarrow 2SeF_6(s) + 2Br_2(l) + 3O_2(g) \quad (18.16)$$



$$CO_2(g) + SF_4(g) \longrightarrow CF_4(g) + SO_2(g) \quad (18.17)$$



$$Cr_2O_3(s) + 3CCl_4(g) \longrightarrow 2CrCl_3(s) + 3COCl_2(g) \quad (18.18)$$

4. Las reacciones de intercambio de halógenos no se han tratado en las secciones individuales sobre los haluros. Estas reacciones a menudo son particularmente útiles en la preparación de fluoruros a partir de los cloruros correspondientes. Como norma general se produce de tal forma que resultan de la formación de un enlace entre los elementos menos y más electronegativo de la reacción. La razón de este proceso es que un enlace covalente polar tiene un componente iónico para complementar su carácter covalente y por tanto es más fuerte. Así, en las Ecuaciones (18.19) y (18.20), la formación del fluoruro de aluminio y del fluoruro de estaño(IV) se ve favorecida cuanto más fuerte es el enlace M—F que se forma en cada caso:



$$BF_3(g) + AlCl_3(s) \longrightarrow AlF_3(s) + BCl_3(g) \quad (18.19)$$

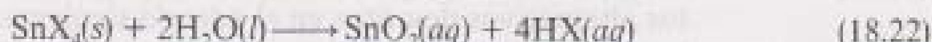


$$SnCl_4(s) + 4HF(g) \longrightarrow SnF_4(s) + 4HCl(g) \quad (18.20)$$

Una de las reacciones más típicas de los haluros es la hidrólisis a los hidróxidos, óxidos u oxoácidos. Algunas reacciones representativas se dan en las Ecuaciones (18.21) a (18.25):



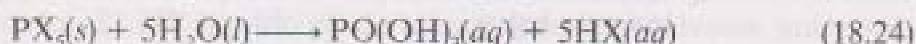
$$BX_3(s) + 3H_2O(l) \longrightarrow B(OH)_3(aq) + 3HX(aq) \qquad (18.21)$$



$$SnX_4(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow SnO_2(aq) + 4HX(aq) \qquad (18.22)$$



$$PX_3(s) + 3H_2O(l) \longrightarrow HPO(OH)_2(aq) + 3HX(aq) \qquad (18.23)$$



$$PX_5(s) + 5H_2O(l) \longrightarrow PO(OH)_3(aq) + 5HX(aq) \qquad (18.24)$$



$$SF_4(g) + 2H_2(l) \longrightarrow SO_2(g) + 4HF(g) \qquad (18.25)$$

Antes de dejar el tema de los haluros, debemos mencionar brevemente los denominados seudohaluros. Son aniones que parecen haluros en su comportamiento químico y se incluyen generalmente: azida, N_3^-; cianuro, CN^-; cianato, OCN^-; tiocianato, SCN^-; selenocianato, $SeCN^-$ y telurocianato, $TeCN^-$. Las similitudes entres estos iones y los haluros normales son considerables. Entre ellas se incluyen: 1) la existencia de iones −1 con electronegatividades (cuando se prorratean todos los átomos del anión) parecidas a la de los haluros; 2) la formación de moléculas dímeras volátiles que reaccionan con metales para formar sales; 3) la capacidad de estas moléculas dímeras de actuar como agentes oxidantes; 4) la capacidad de los compuestos HX de actuar como ácidos en solución acuosa; 5) la insolubilidad de las sales de estos cationes, como las de plata(I), plomo(II) y mercurio(I), y 6) la tendencia a formar complejos tetraédricos con una diversidad de iones metálicos.

Oxidos

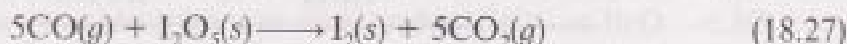
Los óxidos de los halógenos tienden a ser de olor fétido, agentes oxidantes muy inestables con tendencia a explotar espontáneamente. Sólo el difluoruro de dioxígeno O_2F_2, un sólido inestable naranja-amarillo, se puede preparar directamente a partir de los elementos (haciendo pasar una descarga eléctrica a través de una mezcla de gases de flúor y de oxígeno). El difluoruro de oxígeno OF_2, es un gas amarillo pálido que se prepara haciendo reaccionar flúor gaseoso con hidróxido de sodio acuoso. Se hidroliza para formar oxígeno gaseoso y fluoruro de hidrógeno. Ya que el flúor es el único elemento más electronegativo que el oxígeno, estos compuestos son de los pocos en los que se encuentra al oxígeno con un estado de oxidación formal positivo.

La mayoría de los óxidos de cloro, ClO, Cl_2O, ClO_2 y Cl_2O_7 son sustancias bastante desagradables y explosivas. El óxido de cloro es fundamental en el proceso de la destrucción de la capa de ozono por los clorofluorocarbonos y se discute en la Sección 18.6. El óxido de dicloro es un poderoso agente clorante y un importante blanqueante comercial. Se utiliza industrialmente para producir el polvo blanqueante casero $Ca(OCl)_2$, como se muestra en la Ecuación (18.26):



$$Cl_2O(g) + CaO(aq) \xrightarrow[\text{agua caliza}]{} Ca(OCl)_2(s) \qquad (18.26)$$

El dióxido de cloro se utiliza para blanquear harina y pulpa de madera y para el tratamiento de agua y residuos, pero siempre se mantiene diluido para disminuir el riesgo de explosión. El heptaóxido de dicloro Cl_2O_7 u $O_3ClOClO_3$, es un líquido oleoso sensible a los golpes. Formalmente es el anhídrido del ácido perclórico. No hay óxidos de bromo estables a temperatura ambiente. De los óxidos de yodo el pentaóxido de diyodo I_2O_5, es el más importante. Se utiliza para la determinación cuantitativa de concentraciones de monóxido de carbono según la reacción que se muestra en la Ecuación (18.27):



$$5CO(g) + I_2O_5(s) \longrightarrow I_2(s) + 5CO_2(g) \qquad (18.27)$$

18.3. OXOACIDOS Y SUS SALES

Dado que los halógenos son no metales con muchos estados de oxidación posibles, esperamos que muestren una diversidad de oxoácidos. (Te debes basar en la Tabla 11.2 para una visión general de los oxoácidos representativos.) De hecho, el número de tales ácidos por grupo ha ido creciendo paulatinamente a través de nuestro viaje, conforme se ha ido disponiendo de más estados de oxidación. En los grupos 1A y 2A, los compuestos que contienen un grupo E—O—H eran hidróxidos. En los Grupos 3A y 4A, donde sólo los elementos más ligeros eran metaloides o no metales, había un oxoácido principal por elemento, por ejemplo, ácido bórico o carbónico, correspondiente al máximo estado de oxidación de estos grupos. Para la mayor parte de los pnicógenos y calcógenos con un mayor número de estados de oxidación posibles, encontramos dos oxoácidos principales por elemento. Ahora para los halógenos, con la excepción del flúor, son posibles tres o cuatro oxoácidos por elemento, correspondiendo a los estados de oxidación +1, +3, +5 y +7. Estos ácidos y algunas de sus propiedades se enumeran en la Tabla 18.2.

Una de las primeras cosas que debes observar de esta tabla es que no se producen todas las posibilidades. Entre los oxoácidos que no aparecen destacan los del flúor que, siendo el elemento más electronegativo, no existe con estados de oxidación positivos. (Hay un compuesto de fórmula HOF. Se sintetizó por primera vez en 1968, no es ácido y se debería llamar fluoruro de hidroxilo mejor que ácido hipofluoroso.)

Otro punto a observar en la Tabla 18.2 es que cualquier oxoácido de un halógeno dado es un agente oxidante mejor, es decir, tiene un potencial normal de reducción mayor que el de su oxoanión correspondiente. Tomemos el $HOCl—OCl^-$ como caso típico. La Ecuación (18.28) muestra la semirreacción para el ácido hipocloroso en solución ácida:



$$2e^- + H^+ + HOCl \rightleftharpoons Cl^- + H_2O \qquad E^\circ = 1{,}63 \text{ V} \qquad (18.28)$$

Supongamos que añadimos una base (en forma de hidróxido OH^-) al sistema anterior. ¿En qué dirección se desplazará el equilibrio? La base se combinará no sólo con el ácido hipocloroso para producir hipoclorito sino

Tabla 18.2. Los oxoácidos conocidos del cloro, bromo y yodo

	Estado de oxidación			
	+1 Acido hipohaloso	+3 Acido haloso	+5 Acido hálico	+7 Acido perhálico
	Cloro			
	HOCl	HOClO	$HOClO_2$	$HOClO_3$
K_a	$3{,}4 \times 10^{-8}$	$1{,}1 \times 10^{-2}$	$5{,}5 \times 10^{2}$	1×10^{8}
$E°$ (ácido)	1,63 V[a]	1,64 V[a]	1,47 V[b]	1,42 V[b]
$E°$ (anión)	0,89 V[c]	0,78 V[c]	0,63 V[c]	0,56 V[c]
	Bromo			
	HOBr	HOBrO(?)	$HOBrO_2$	$HOBrO_3$
K_a	2×10^{-9}	—	1,0	Grande
$E°$ (ácido)	1,59 V[a]	—	1,52 V[b]	1,59 V[b]
$E°$ (anión)	0,76 V[c]	—	0,61 V[c]	0,69 V[c]
	Yodo			
	HOI	—	$HOIO_2$	$HOIO_3$[d]
K_a	2×10^{-11}	—	$1{,}6 \times 10^{-1}$	Grande
$E°$ (ácido)	1,45 V[a]	—	1,20 V[b]	1,34 V[b]
$E°$ (anión)	0,49 V[c]	—	0,26 V[c]	0,39 V[c]

[a] Desde ácido a halógeno en solución ácida.
[b] Desde oxoanión a halógeno en solución ácida.
[c] Desde oxoanión a haluro en solución básica.
[d] También sucede como H_5IO_6: $K_{a1} = 5 \times 10^{-4}$, $K_{a2} = 5 \times 10^{-9}$, $K_{a3} = 2 \times 10^{-12}$.

también con el ion hidrógeno, por tanto su concentración disminuirá. Por consiguiente, según el principio de Le Châtelier, la reacción será menos espontánea hacia la derecha y la $E°$ menos positiva. El potencial de reducción estándar del hipoclorito a cloro en solución básica [mostrado en la Ecuación (18.29)] es 0,89 V, valor más bajo, lo que concuerda con el razonamiento anterior:



$$2e^- + H_2O + OCl^- \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^- \qquad E° = 0{,}89 \text{ V} \qquad (18.29)$$

Acidos hipohalosos, HOX, e hipohalitos, OX^-

Es el momento de examinar a la vez los oxoácidos con un mismo estado de oxidación, comenzando con los ácidos hipohalosos en los que el halógeno tiene un estado de oxidación +1. Con sólo un átomo de oxígeno por halógeno, todos ellos son ácidos débiles (se vuelven más débiles conforme se descien-

de en el grupo, ver el Capítulo 11, pág. 340) pero son buenos agentes oxidantes. Los ácidos se preparan generalmente por hidrólisis del halógeno, representada en la Ecuación (18.30). Este equilibrio se puede desplazar significativamente hacia la derecha eliminando el ion haluro por formación de un oxihaluro de mercurio (o de plata) como se muestra en la Ecuación (18.31). Si son los iones hipohalitos los que buscamos, se añade una base para neutralizar los iones hidrógeno; la reacción resultante se representa en la Ecuación (18.32). Estas preparaciones son complicadas debido a la desproporción del hipohalito, XO^-, en el haluro y el halato, XO_3^-, como se muestra en la Ecuación (18.33). La velocidad de esta reacción aumenta en el orden $ClO^- < BrO^- < IO^-$:



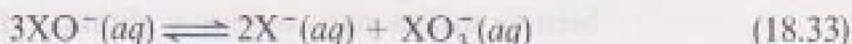
$$X_2(g, l, s) + H_2O \rightleftharpoons HOX(aq) + H^+(aq) + X^-(aq) \qquad (18.30)$$



$$2X_2(s, l, g) + 2HgO(s) + H_2O \longrightarrow HgO \cdot HgX_2(s) + 2HOX(aq) \qquad (18.31)$$



$$X_2(s, l, g) + 2OH^-(aq) \longrightarrow XO^-(aq) + X^-(aq) + H_2O \qquad (18.32)$$



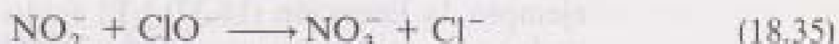
$$3XO^-(aq) \rightleftharpoons 2X^-(aq) + XO_3^-(aq) \qquad (18.33)$$

El ácido hipocloroso se prepara fácilmente por la reacción general de la Ecuación (18.31), particularmente a bajas temperaturas para limitar la reacción de desproporción (18.33). Industrialmente, el HOCl se prepara por hidrólisis gaseosa de óxido de dicloro Cl_2O, mostrada en la Ecuación (18.34). Los hipocloritos obtenidos de esta forma se utilizan en grandes cantidades como blanqueantes. (Ver pág. 595 para más detalles sobre el mecanismo del blanqueado.)

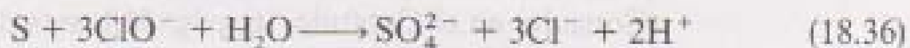


$$Cl_2O(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons 2HOCl(g) \qquad (18.34)$$

Las sales de hipoclorito son de los agentes oxidantes mejores y más utilizados. Sus reacciones con una variedad de átomos e iones normalmente acaba con la transferencia neta de uno o más átomos de oxígeno al reactante. Algunos ejemplos comunes se dan en las Ecuaciones (18.35) a (18.37). (Aunque las ecuaciones siguientes muestran claramente que el hipoclorito sólo puede reducirse a cloruro, estos sistemas redox se complican con diversas reacciones competitivas.)



$$NO_2^- + ClO \longrightarrow NO_3^- + Cl^- \qquad (18.35)$$



$$S + 3ClO^- + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 3Cl^- + 2H^+ \qquad (18.36)$$



$$Br^- + 3ClO^- \longrightarrow BrO_3^- + 3Cl^- \qquad (18.37)$$

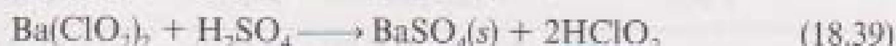
La moderadamente alta velocidad de desproporción del hipobromito lo hace difícil de almacenar y por tanto de poca utilidad como agente oxidante. La velocidad es tan alta para el hipoyodito que se desconoce en solución acuosa.

Acidos halosos, HOXO y halitos, XO_2^-

El ácido cloroso es el único de los tres posibles ácidos que existe bajo una sombra de duda. Es un ácido mucho más fuerte que el hipocloroso (en seis órdenes de magnitud) pero todavía se clasifica como un ácido débil. No se puede aislar puro, pero, como se muestra en las Ecuaciones (18.38) y (18.39), se preparan soluciones acuosas diluidas por: 1) reducción de dióxido de cloro a clorito con peróxido de hidrógeno en presencia de hidróxido de bario, seguido por 2) la adición de ácido sulfúrico que hace precipitar al sulfato de bario, dejando ácido cloroso en la solución:



$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 + ClO_2 \longrightarrow Ba(ClO_2)_2 + 2H_2O + O_2 \qquad (18.38)$$



$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4(s) + 2HClO_2 \qquad (18.39)$$

El clorito también es un excelente agente oxidante y, como los hipocloritos, se utiliza en grandes cantidades como un agente blanqueante industrial. También se utiliza para oxidar y eliminar diversos gases olorosos, tóxicos o peligrosos para el medio ambiente de los efluyentes de diversos procesos industriales.

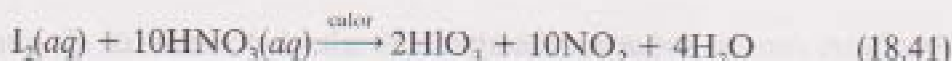
Acidos hálicos, $HOXO_2$ y halatos, XO_3^-

En la sección anterior de hipohaloso-hipohalito, vimos que los tres halógenos más pesados se pueden hidrolizar a hipohalitos [Ecuación (18.32)] y que éstos a su vez se pueden desproporcionar con distinta velocidad ($IO^- > BrO^- > ClO^-$) a los halatos y haluros [Ecuación (18.33)]. Dadas estas reacciones, no nos sorprende que las soluciones alcalinas calientes de cloro y bromo conduzcan directamente a clorato y bromato respectivamente. La reacción global se representa en la Ecuación (18.40):



$$3X_2(g, l) + 6OH^-(aq) \xrightarrow{\text{calor}} XO_3^- + 5X^- + 3H_2O \qquad (18.40)$$

La misma reacción es la base de la electrólisis de salmueras para la producción masiva de clorato de sodio en la que el cloro y el hidróxido se mezclan conforme se van produciendo. Los bromatos y yodatos se pueden obtener a pequeña escala oxidando los haluros a halatos con hipoclorito. [Mira, como ejemplo, la Ecuación (18.37).] El ácido yódico se prepara fácilmente al oxidar yodo con ácido nítrico caliente, como se muestra en la Ecuación (18.41). (Consulta en el Capítulo 16, pág. 515, más detalles sobre el ácido nítrico como agente oxidante.)



$$I_2(aq) + 10HNO_3(aq) \xrightarrow{\text{calor}} 2HIO_3 + 10NO_2 + 4H_2O \qquad (18.41)$$

El ácido yódico, sólido blanco, es el único de los tres ácidos hálicos que se puede aislar de una solución acuosa. Existe como moléculas piramidales

$IO_2(OH)$ unidas por enlaces de hidrógeno. Todos los halatos, XO_3^- son iones piramidales con ángulos O—X—O un poco menores que el tetraédrico 109,5°.

Los cloratos tienen aplicaciones basándose en sus propiedades oxidantes. $NaClO_3$ se convierte a dióxido de cloro que se utiliza para blanquear pulpa de papel y como herbicida y desfoliante, mientras que el $KClO_3$ es el principal oxidante en los fuegos artificiales (ver Capítulo 13, págs. 402) y en las cerillas (ver Capítulo 16, pág. 519). La descomposición térmica catalizada del $KClO_3$ fue utilizada durante muchos años como una importante fuente de oxígeno gaseoso en el laboratorio. Sin embargo, mira la nota precautoria sobre esta reacción en el Capítulo 11, pág. 321.

El yodato (y peryodato) son los únicos oxoaniones de los halógenos que se producen en la Naturaleza. Se encuentran en grandes cantidades, por ejemplo, en los depósitos chilenos de minerales. El yodo se produce a partir de estos yodatos por reducción con bisulfito sódico como se muestra en la Ecuación (18.42):



$$2IO_3^-(aq) + 5HSO_3^-(aq) \longrightarrow I_2(s) + 5SO_4^{2-}(aq) + 3H^+(aq) + H_2O \quad (18.42)$$

El yodato potásico se utiliza como un patrón primario en los análisis cuantitativos de las soluciones de tiosulfato. El yodato reacciona cuantitativamente con yoduro para producir yodo como se muestra en la Ecuación (18.43):



$$IO_3^- + 5I^-(aq) + 6H^+(aq) \longrightarrow 3I_2(aq) + 3H_2O \quad (18.43)$$

El yodo se valora con una solución de tiosulfato como se detalló en el Capítulo 17, pág. 552. Por último, el yodato potásico se utiliza como un agente oxidante en la intrigante reacción del *reloj de yodo*, reacción que comúnmente se utiliza como una demostración de los reactivos limitantes y como ejemplo de un sistema para determinar la ecuación de velocidad de una reacción (ver Problema 18.45).

Acidos perhálicos, $HOXO_3$ y perhalatos, XO_4^-

Tanto el ácido perclórico como el peryódico se pueden preparar a partir de la oxidación electrolítica del halato correspondiente, con la adición a continuación de un ácido fuerte. La preparación de un ácido perbrómico se mostró más difícil y no se llevó a cabo hasta 1968 (ver Problema 18.49). La mejor ruta (pero aun así difícil y de bajo rendimiento) implica la oxidación del bromato a perbromato con flúor gaseoso como se muestra en la Ecuación (18.44):



$$BrO_3^- + F_2 + 2OH^- \longrightarrow BrO_4^- + 2F^- + H_2O \quad (18.44)$$

Otros posibles agentes oxidantes, por ejemplo, peroxodisulfato y ozono, aunque termodinámicamente posibles, eran evidentemente demasiado lentos. La razón de esta dificultad en preparar ácido perbrómico no se entendía satisfactoriamente. Este es otro ejemplo de las propiedades anómalas de los elementos que completan la subcapa 3*d* a la que nos hemos referido anteriormente (ver Capítulo 9, págs. 275-277 y Capítulo 14, pág. 421).

Las estructuras de los ácidos perhálicos y de sus aniones son tetraédricas, como se esperaba. Hay un mayor carácter de doble enlace en los enlaces X—O del perclorato que en los iones fosfato y sulfato análogos. El carácter de doble enlace *dπ-pπ* aumenta con la carga formal del átomo central.

Además del HIO_4, es posible un oxoácido de yodo +7 con un octete expandido. El H_5IO_6, denominado normalmente ácido ortoperyódico, tiene una distribución octaédrica de los átomos de oxígeno unidos entre sí por enlaces de hidrógeno. El ácido ortoperyódico es un ácido débil, tal como muestran las constantes de disociación en las Ecuaciones (18.45) y (18.46):



$$H_5IO_6 \rightleftharpoons H^+ + H_4IO_6^- \qquad K = 5 \times 10^{-4} \qquad (18.45)$$



$$H_4IO_6^- \rightleftharpoons H^+ + H_3IO_6^{2-} \qquad K = 5 \times 10^{-9} \qquad (18.46)$$

Su sal de sodio más común es el dihidrogenortoperyodato de sodio, $Na_3H_2IO_6$, pero también se puede preparar la sal de ortoperyodato completamente sodada, Na_5IO_6. El ácido ortoperyódico es el punto de partida para un pequeño número de poliperyodatos, pero la tendencia a formar polímeros por condensación es mucho menor que en el ácido fosfórico, y en menor medida, en el ácido sulfúrico.

Todos estos son ácidos fuertes y poderosos agentes oxidantes. El ácido perclórico oxida a la materia orgánica de forma explosiva cuando se calienta. Se deben tomar grandes precauciones cuando se maneja este ácido, en particular si se encuentra concentrado. Los percloratos se utilizan como explosivos, combustibles sólidos de cohetes y en los fuegos artificiales y en polvos para flashes.

Más de la mitad del $NaClO_4$ producido se utiliza para hacer perclorato de amonio, NH_4ClO_4, el combustible sólido para cohetes utilizado en las lanzaderas espaciales que impulsan los cohetes. Cada lanzamiento requiere alrededor de setecientas toneladas de perclorato de amonio. El resplandor blanco y la explosión que nos hacen a la mayoría retroceder cuando hay fuegos artificiales se hace gracias a un depósito separado de perclorato de potasio y azufre.

Los perbromatos una vez sintetizados son sorprendentemente estables. Con los procedimientos adecuados, las soluciones de ácido perbrómico $HBrO_4$ se pueden almacenar durante largos períodos de tiempo. Es un agente oxidante más fuerte que el ácido perclórico (ver Tabla 18.2) pero cinéticamente es más lento que su análogo más ligero.

18.4. COMPUESTOS INTERHALOGENADOS NEUTROS E IONICOS

Los compuestos interhalogenados se consideran normalmente como compuestos formados por dos o más átomos de halógenos diferentes. Los compuestos interhalogenados binarios neutros, de fórmula XX'_n, donde X = el átomo menos electronegativo y X' = el átomo más electronegativo, vienen dados en la Tabla 18.3. Como regla general, el átomo menos electronegativo se encuentra en el centro rodeado por uno, tres, cinco o siete átomos más pequeños y más electronegativos.

Tabla 18.3. Los compuestos interhalogenados binarios neutros

	Estructura en fase gaseosa	Color y fase en condiciones normales	Preparación
ClF	Lineal	Gas incoloro	Directa y $Cl_2 + ClF_3$
ClF_3	Forma de T distorsionada	Gas incoloro	Directa
ClF_5	Pirámide cuadrada	Gas incoloro	$F_2 + ClF_3$
BrCl	Lineal	Gas marrón-rojizo	Directa
BrF	Lineal	Gas marrón claro	Directa y $Br_2 + BrF_3$
BrF_3	Forma de T distorsionada	Líquido amarillo	Directa
BrF_5	Pirámide cuadrada	Líquido incoloro	$BrF_3 + F_2$
IBr	Lineal	Sólido negro	Directa
ICl	Lineal	Sólido rojo	Directa
IF	Lineal	Sólido marrón	Directa y $I_2 + IF_3$
ICl_3	Dímero plano	Sólido naranja	Directa
IF_3	Trigonal plana	Sólido amarillo	Directa
IF_5	Pirámide cuadrada	Líquido incoloro	Directa
IF_7	Bipirámide pentagonal	Gas incoloro	$F_2 + IF_5$

La mayoría de los compuestos interhalogenados binarios se preparan mejor por reacción directa de los elementos a diferentes temperaturas. Entre las excepciones notables se incluyen el pentafluoruro de bromo, obtenido por fluoración del trifluoruro, y el heptafluoruro de yodo, preparados de forma similar a partir del correspondiente pentafluoruro.

Las estructuras de los compuestos interhalogenados dadas en la Tabla 18.3 se aplican a la fase gaseosa y generalmente sigue las normas de la teoría de la repulsión del par electrónico de la capa de valencia. (Algunas veces las estructuras AB_7 no se tratan en una primera presentación de esta teoría, pero una exposición razonada de la configuración de bipirámide pentagonal concuerda con las suposiciones de la VSEPR.) En diversas fases condensadas son normales las estructuras halógeno-puente. Las estructuras de unos cuantos interhalógenos representativos se dan en la Figura 18.3.

Algunas reacciones comunes de los compuestos interhalogenados (XX'_n) incluyen: 1) oxidación que produce halogenación en X'; 2) hidrólisis, dando HX' y el oxoácido de X, y 3) reacciones dador-aceptor de haluro. Los fluoruros de halógeno normalmente son fuertes agentes fluorantes. El orden de actividad decreciente es $ClF_3 > BrF_5 > IF_7 > ClF > BrF_3 > IF_5 > BrF > IF_3 > IF$.

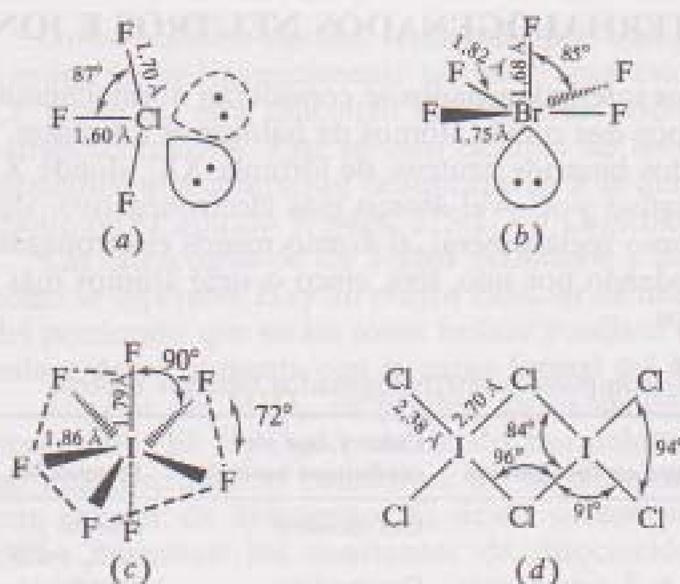


Figura 18.3. Estructuras moleculares de algunos compuestos interhalogenados neutros representativos: (*a*) trifluoruro de cloro, ClF_3 (forma de T distorsionada); (*b*) pentafluoruro de bromo, BrF_5 (pirámide cuadrada); (*c*) pentafluoruro de yodo, IF_7 (bipirámide pentagonal); y (*d*) hexacloruro de diyodo, I_2Cl_6 (dímero plano).

Tanto el fluoruro de cloro como el trifluoruro de cloro son efectivos y comunes agentes fluorantes como se muestra en las Ecuaciones (18.47) y (18.48). (Recuerda también la preparación de los haluros discutida en la Sección 18.2, páginas 580-583.)



$$W(s) + 6ClF(g) \longrightarrow WF_6(g) + 3Cl_2(g) \quad (18.47)$$

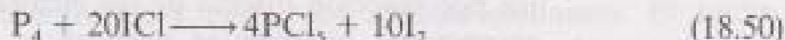


$$U(s) + 3ClF_3(g) \longrightarrow UF_6(l) + 3ClF(g) \quad (18.48)$$

La fluoración con trifluoruro de bromo se pone como ejemplo en la Ecuación (18.49). De forma similar el cloruro de yodo es un efectivo agente clorante, como se muestra en la Ecuación (18.50):



$$2B_2O_3(s) + 4BrF_3(l) \longrightarrow 4BF_3(g) + 2Br_2 + 3O_2 \quad (18.49)$$



$$P_4 + 20ICl \longrightarrow 4PCl_5 + 10I_2 \quad (18.50)$$

El trifluoruro de cloro es un producto comercial extremadamente reactivo. Por ejemplo, reacciona explosivamente con algodón y con papel, y con la hidracina forma un combustible hipergólico (auto-inflamable) que se utiliza en misiles de corto alcance.

La hidrólisis de un compuesto interhalogenado XX'_n normalmente produce HX' y el oxoácido de X como se muestra en las Ecuaciones (18.51) y (18.52). Observa que los estados de oxidación de los halógenos no cambian en estas reacciones:



$$ClF_3 + 2H_2O \longrightarrow 3HF + HClO_2 \quad (18.51)$$



$$BrF_5 + 3H_2O \longrightarrow 5HF + HBrO_3 \quad (18.52)$$

Las reacciones dador-aceptor de haluro (de XX'_n) normalmente son aquellas en las que X'^- se dona o se acepta en un compuesto interhalogenado. Se

incluyen las reacciones de autoionización como las del BrF_3 mostrada en la Ecuación (18.53). Esta propiedad hace del trifluoruro de bromo un solvente *aprótico* (sin protones) autoionizante. Además de su autoionización, BrF_3 rápidamente acepta iones fluoruro de otras fuentes, tales como los fluoruros de los metales alcalinos, para producir sales que contienen el ion tetrafluoruro de bromo como se muestra en la Ecuación (18.54). Y al revés, puede donar iones flúor para producir sales que contienen al catión difluoruro de bromo como se muestra en la Ecuación (18.55):



$$2BrF_3(l) \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^- \qquad (18.53)$$



$$BrF_3 + KF \xrightarrow{BrF_3} KBrF_4(s) \qquad (18.54)$$



$$BrF_3 + SbF_5 \xrightarrow{BrF_3} [BrF_2^+][SbF_6^-] \qquad (18.55)$$

Otros compuestos interhalogenados autoionizantes son: el tricloruro de yodo, el trifluoruro de cloro y el pentafluoruro de yodo.

En general, la mayor parte de los compuestos interhalogenados pueden aceptar iones haluro, normalmente de los haluros de los metales alcalinos, para producir una gran diversidad de aniones interhalogenados. Las preparaciones de los cationes interhalogenados generalmente son más difíciles, ya que requieren solventes especiales y agentes oxidantes. Una lista representativa de los iones interhalogenados más simples se muestra en la Tabla 18.4. Observa que algunos iones poliatómicos monohalogenados $X_n^{m\pm}$, se incluyen también en esta tabla, así como los iones binarios. Hay un número creciente de iones ternarios de halógenos, pero estos no se incluyen.

Tabla 18.4. Iones binarios interhalogenados y poliatómicos monohalogenados

Halógeno terminal	Halógeno central					
	Cloro		Bromo		Yodo	
Flúor	ClF_2^+ Cl_2F^+ ClF_4^+ ClF_6^+	ClF_2^- ClF_4^-	BrF_2^+ BrF_4^+ BrF_6^+	BrF_2^- BrF_4^- BrF_6^-	IF_2^+ IF_4^+ IF_6^+	IF_2^- IF_4^- IF_6^- IF_8^-
Cloro	Cl_3^+	Cl_3^-	$BrCl_2^+$	$BrCl_2^-$ Br_2Cl^-	ICl_2^+ I_2Cl^+ ICl_4^+	ICl_2^- I_2Cl^- ICl_4^-
Bromo			Br_2^+ Br_3^+	Br_3^-	IBr_2^+ I_2Br^+	IBr_2^- I_2Br^-
Yodo			Br_5^+		I_2^+ I_3^+ I_5^+ I_7^+ I_4^{2+}	I_3^- I_5^- I_7^- I_9^- I_8^{2-}

El anión poliatómico monohalogenado más común es el ion triyoduro I_3^-. La solubilidad del yodo sólido I_2 en agua aumenta mucho si añadimos un yoduro de un metal alcalino, casi siempre KI. El hecho de que aumente la solubilidad se debe a la formación de un ion acuoso I_3^- tal y como se representa en la Ecuación (18.56):



$$I_2(aq) + I^-(aq) \longrightarrow I_3^-(aq) \qquad (18.56)$$

La estructura lineal del anión triyoduro concuerda con las ideas de la teoría de VSEPR. Otros iones I_n^{m-} se pueden considerar como combinaciones de grupos I^-, I_2 e I_3^- unidos por débiles fuerzas intermoleculares. Las estructuras de algunos de estos aniones se muestran en la Figura 18.4

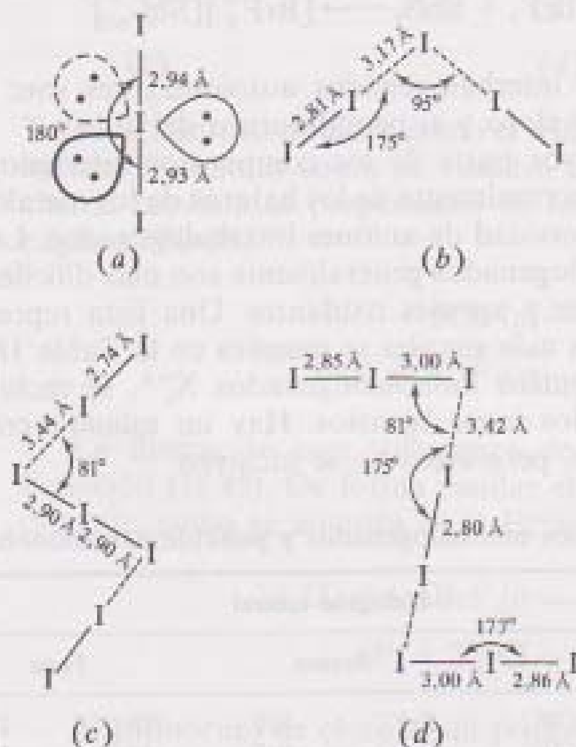


Figura 18.4. Las estructuras de algunos poliyoduros representativos: (*a*) triyoduro I_3^-; (*b*) I_5^- ($I^- + 2I_2$); (*c*) I_7^- ($I_3^- + 2I_2$), y (*d*) I_8^{2-} ($I_2 + 2I_3^-$).

18.5. REACCIONES Y COMPUESTOS DE INTERES POR SUS APLICACIONES

Fluoración

La adición de flúor a los suministros públicos de agua ha sido controvertido casi desde el momento en que se hizo por primera vez en 1945, en Grand Rapids, Michigan. En la década de los años treinta el Servicio de Salud Pública realizó estudios sobre la fluorosis (formación de manchas o rayas en el esmalte dental debido a un exceso de flúor en el agua de bebida). Estos

estudios mostraron que a la concentración de una parte por millón de flúor, la fluorosis se minimizaba y sorprendentemente, también la incidencia de la caries dental. El proyecto Grand Rapids resultó ser un estudio piloto que duró diez años, pero la observación de la eficacia del flúor para «reducir oquedades» se dispersó y sin la ventaja de los modernos estudios ambientales y de los efectos sobre la salud, el hecho de fluorar las aguas comunitarias rápidamente se convirtió en una intensa discusión política.

La fluoración se hacía añadiendo fluoruro de sodio (NaF), hexafluorosilicato de hidrógeno (H_2SiF_6), o hexafluorosilicato de sodio (Na_2SiF_6) al suministro de agua para aumentar la concentración del ion fluoruro en una parte por millón.

El mecanismo o mecanismos por los que una pequeña cantidad de flúor en el agua de bebida puede reducir la incidencia de la caries dental no se entiende bien. Se sabe, sin embargo, que al igual que en los dientes de los niños se forma en grandes cantidades hidroxiapatita cálcica $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ en el esmalte. El ion fluoruro disponible en el agua se incorpora a la superficie de los dientes como fluoroapatita cálcica $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Esta última contiene el ion fluoruro, menos básico, y por tanto se cree que es menos susceptible de ser atacado por los ácidos que se producen en la boca cuando los azúcares se disgregan por la acción de las bacterias. Hoy sabemos que la explicación anterior está simplemente desencaminada. Por ejemplo, debe haber mecanismos que compitan. Puede ser que los iones fluoruro en la saliva y en la placa dental interfieran directamente con la conversión bacteriana de los azúcares a ácidos más que hacer que el esmalte sea menos susceptible al ataque de estos ácidos. O, puede ser que los fluoruros interfieran de una forma más compleja en el equilibrio entre la mineralización y desmineralización de las superficies esmaltadas del diente.

Todavía otra posibilidad más es que la fluoración del suministro público de agua no sea tan efectiva en reducir oquedades como al principio habían indicado estudios bastante incompletos. Puede ser que otros factores tales como el cambio de los modelos de la dieta, higiene bucal, cuidado dental o el uso de fluoruros en alimentos y pastas de dientes hagan parecer que la fluoración del agua disminuyera la pérdida de dientes. De acuerdo con esta conclusión, hay algunos estudios en los que se demuestra que la reducción de la caída de los dientes es tan elevada en las zonas no fluoradas como en las fluoradas.

Mientras ahora se debate intensamente la efectividad real de la fluoración en la reducción de la caries dental y el mecanismo implicado, han aparecido otros intereses. ¿Qué riesgos para la salud pública se ven implicados? Diversos estudios han relacionado: fluorosis ósea, enfermedades de riñón, reacciones de hipersensibilización, efectos enzimáticos, mutaciones genéticas, defectos congénitos y cáncer con la fluoración de agua.

Otras alternativas a la fluoración del suministro público de agua son la adición de pastillas de flúor, los enjuagues con flúor y diferentes formulaciones de pasta de dientes. El fluoruro de estaño, SnF_2 (del «fluoristan» de los anuncios de Crest), y el monofluorofosfato de sodio $[Na^+]_2[PO_3F]^{2-}$ (el «MFP» del Colgate), fueron durante un tiempo los aditivos más comunes de

flúor en las pastas de dientes. Como se detalla en el Capítulo 15, pág. 464, el fluoruro de estaño es una fuente de ion fluoruro. El fluoristan ha sido sustituido al final en Crest porque había alguna evidencia de que reaccionaba con el esmalte dentario y formaba fluorofosfatos de estaño con propiedades fisiológicas desconocidas. Crest ahora contiene «fluoristat», que es sólo un fluoruro de sodio iónico. El monofluorofosfato es una sal del ácido monofluorofosfórico, $OP(OH)_2F$, en el que un ion fluoruro ha sustituido un grupo isoelectrónico OH^- en el ácido fosfórico. El monofluorofosfato desprende iones fluoruro en su hidrólisis como se muestra en la Ecuación (18.57):



$$PO_3F^-(aq) + H_2O \longrightarrow H_2PO_4^-(aq) + F^-(aq) \qquad (18.57)$$

Cloración

La cloración del suministro público de agua implica principalmente: 1) tratamiento de las aguas residuales; 2) desinfección del agua de bebida, y 3) cloración de las piscinas. Uno de los pasos finales en las plantas municipales del tratamiento de aguas residuales es burbujear cloro gaseoso a través del efluente para matar a las bacterias. El cloro diatómico gaseoso rápidamente se hidroliza a ácido hipocloroso que, a su vez, se disocia a iones hipoclorito. Estas reacciones se representan en las Ecuaciones (18.58) y (18.59):



$$Cl_2(g) + H_2O \longrightarrow HOCl(aq) + HCl(aq) \qquad (18.58)$$



$$HOCl(aq) \rightleftharpoons OCl^-(aq) + H^+(aq) \qquad (18.59)$$

El HOCl y el OCl^- juntos se denominan *cloro libre disponible*. Mata bacterias oxidando ciertos enzimas esenciales para el metabolismo bacteriano. En procesos a pequeña escala, las sales de hipoclorito (de sodio o calcio) a menudo sustituyen al cloro gaseoso, que es más difícil de utilizar.

El agua de bebida se desinfecta de forma similar con cloro gaseoso. Posteriores estudios han demostrado los beneficios de este proceso para limitar diversas infecciones bacterianas, incluso las fiebres tifoideas. Sabiendo que «no hay rosas sin espinas», no nos sorprende descubrir que hay un pequeño peligro aunque tratable, asociado a la cloración del agua de bebida. El cloro puede interaccionar con materia orgánica presente en el agua para producir pequeñas cantidades de mutágenos. Los mutágenos provocan mutaciones genéticas y son un patrón común de la capacidad de una sustancia para provocar cáncer. En Europa, la ozonación a menudo se utiliza en vez de la cloración (ver Capítulo 11, pág. 344).

El agua de las piscinas también se clora, pero en este caso se utilizan sales sólidas de clorito o de hipoclorito directamente. De nuevo, el cloro libre disponible mata las bacterias, pero a menor escala en una piscina. Estas sales son más convenientes y más económicas que el cloro gas.

Blanqueantes

Recuerda que el mismo Scheele observó la capacidad del cloro gaseoso para decolorar o *blanquear* (palabra que deriva de la palabra del inglés antiguo para «pálido»), flores y hojas verdes. Los blanqueantes domésticos comúnmente son soluciones al 5,25 por 100 de hipoclorito de sodio, NaOCl. El ingrediente activo de los polvos blanqueantes es el hipoclorito de sodio, $Ca(OCl)_2$. (Excepto los blanqueantes para materiales coloreados que normalmente contienen perboratos. Ver Capítulo 14, págs. 431-432.) Estas sales de hipoclorito normalmente se obtienen por reacción del cloro con una base en solución acuosa [Ecuación (18.32)] o por electrólisis de soluciones acuosas de cloro. A escala industrial, los hipocloritos se generan por hidrólisis de óxido de dicloro [Ecuación (18.34)].

¿Cuál es el mecanismo de acción de los blanqueantes? Recuerda que lo que nosotros percibimos como color es la absorción de luz visible. Cuando un objeto absorbe las frecuencias visibles, el resto de las frecuencias se reflejan o transmiten a nuestro ojo y percibimos que los objetos tienen color. La absorción de energía luminosa, recordemos, es debido a la promoción de los electrones desde un nivel de energía a otro superior. Los blanqueantes son agentes oxidantes selectivos que sirven para aceptar esos electrones de diversos materiales coloreados. El hipoclorito acepta electrones y se reduce a sí mismo a iones cloruro e hidróxido [ver Ecuación (18.29)].

Bromuros

El bromuro de plata se sabe que es un compuesto sensible a la luz desde hace unos ciento cincuenta años. La fotografía en blanco y negro depende de la capacidad del AgBr, extendido uniformemente en una película sin revelar, de absorber luz visible y, por tanto, de producir átomos de bromo y de plata como se muestra en la Ecuación (18.60). La presencia de átomos de plata corresponde a los puntos oscuros en la película. A mayor intensidad de luz brillante en un zona determinada, más oscuro es el punto. El resultado es una imagen negativa, o inversa del modelo de luz:



$$Ag^+ + Br^- \xrightarrow{h\nu} Ag + Br \qquad (18.60)$$

A mediados del siglo XIX, se encontró que los bromuros de potasio y de sodio deprimían el sistema nervioso central. Se utilizaron mucho como sedantes moderados en «polvos para el dolor de cabeza» (e incluso para el tratamiento de la epilepsia) durante casi un siglo. Hoy en día sustituidos por otros preparados farmacéuticos más modernos, estos productos han dejado su mella en el idioma inglés. Un *bromuro*, de hoy en día, se refiere a un tema, una idea o incluso a una persona que es torpe y aburrida hasta el punto de que el que lo escucha está a punto de dormirse. ¡Espero que este párrafo no sea un bromuro!

18.6. TEMA SELECCIONADO PARA TRATAR EN PROFUNDIDAD: CLOROFLUOROCARBONOS (CFCS): UNA AMENAZA PARA LA CAPA DE OZONO

En el Capítulo 11 (págs. 344 y ss.) discutimos tanto la estructura del ozono como su papel en la absorción de las peligrosas radiaciones uv en la estratosfera. Ahora volvemos a la amenaza para el ozono estratosférico que suponen los clorofuorocarbonos (CFCs) y los compuestos de bromo denominados halones.

Los CFCs, o freones, en un principio los desarrolló Thomas Midgley en los años treinta como unos sustitutos estables, no tóxicos y no inflamables del amoníaco gaseoso utilizado para refrigeración. (Un gas refrigerante se comprime a líquido normalmente por un motor eléctrico y entonces circula por una espiral metálica de pequeño diámetro arrollada alrededor del espacio a ser enfriado. Cuando se le permite al líquido expandirse a gas de nuevo, absorbe calor y enfría ese espacio.) Midgley demostró las propiedades descadas del Freón-12, CCl_2F_2, en una reunión de la Sociedad de Química Americana en 1930. El inhaló una bocanada del gas y entonces lo uso para apagar una vela.

El papel de los CFCs se ha extendido mucho en los últimos sesenta años. Además de su continua utilización en los frigoríficos y en los aparatos de aire acondicionado, se han empleado también como: 1) solventes; 2) propelentes de aerosoles para productos tales como laca del pelo y desodorantes, y 3) agentes espumantes para aislamientos en la industria de la construcción y embalajes para alimentos precocinados. Los dos CFCs más comunes y más utilizados son el Freón-11 $CFCl_3$, y el Freón-12, ambos se producen por la acción del fluoruro de hidrógeno sobre tetracloruro de carbono como se representa en la Ecuación (18.61):



$$CCl_4 + HF \xrightarrow[100\,^{\circ}C]{SbF_5} CFCl_3 + HCl \qquad (18.61)$$

¿Cómo es que estos CFCs, tan valiosos por su estabilidad, pueden ser responsables de la destrucción generalizada del ozono estratosférico? De hecho, tal y como predijo Mario J. Molina y F. Sherwood Rowland en 1974, es su estabilidad la que les hace ser tan peligrosos. Los CFCs son virtualmente indestructibles en la troposfera (cerca del suelo) y por eso difunden muy lentamente a la estratosfera. Aquí, tal y como se muestra para el Freón-12 en la Ecuación (18.62), pueden ser degradados por la radiación uv en átomos de cloro libres y diversos radicales. Es este cloro atómico libre el que catalíticamente destruye al ozono. La secuencia de reacciones se muestra en las Ecuaciones (18.63) y (18.64). Observa que el átomo de cloro se regenera en la Ecuación (18.64). De hecho, la suma de las Ecuaciones (18.63) y (18.64), mostrada en la Ecuación (18.65), es sólo la conversión del ozono y del oxígeno atómico [reactante necesario para formar ozono, ver Ecuación (11.16*b*)] a oxígeno diatómico sin consumo neto de cloro:



$$CF_2Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CF_2Cl + Cl \qquad (18.62)$$



$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2 \quad (18.63)$$



$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2 \quad (18.64)$$



$$\text{Neto: } O + O_3 \longrightarrow 2O_2 \quad (18.65)$$

De esta forma, se estima que un átomo de cloro puede destruir tanto como cien mil o un millón de moléculas de ozono antes de que se transforme en alguna forma inerte o se desplace de la estratosfera. Esta amenaza de los CFCs a la capa de ozono es además una causa de gran preocupación y, tras un considerable debate, el Congreso de los Estados Unidos en 1978 prohibió la utilización de los CFCs como propelentes de los aerosoles.

¿De qué forma puede el ciclo de reacción anterior interrumpirse y el cloro volver a ser inerte frente al ozono? Las Ecuaciones (18.66) y (18.67) muestran dos posibilidades. En la primera, el monóxido de cloro activo reacciona con el dióxido de nitrógeno para producir nitrato de cloro inerte, $ClONO_2$. En la segunda, un átomo de cloro reacciona con metano para producir ácido clorhídrico, HCl, también una forma inactiva o inerte del cloro. HCl y $ClONO_2$, debido a que retienen el cloro en una forma inerte, se denominan *reservorios de cloro*:



$$ClO + NO_2 \longrightarrow ClONO_2 \quad (18.66)$$



$$CH_4 + Cl \longrightarrow HCl + CH_3 \quad (18.67)$$

En 1985 la «British Antarctic Survey» anunció que habían encontrado un «agujero» en la capa de ozono sobre la Antártida. Pronto mapas como los que aparecen en la Figura 18.5 mostrando el agujero de ozono comenzaron a

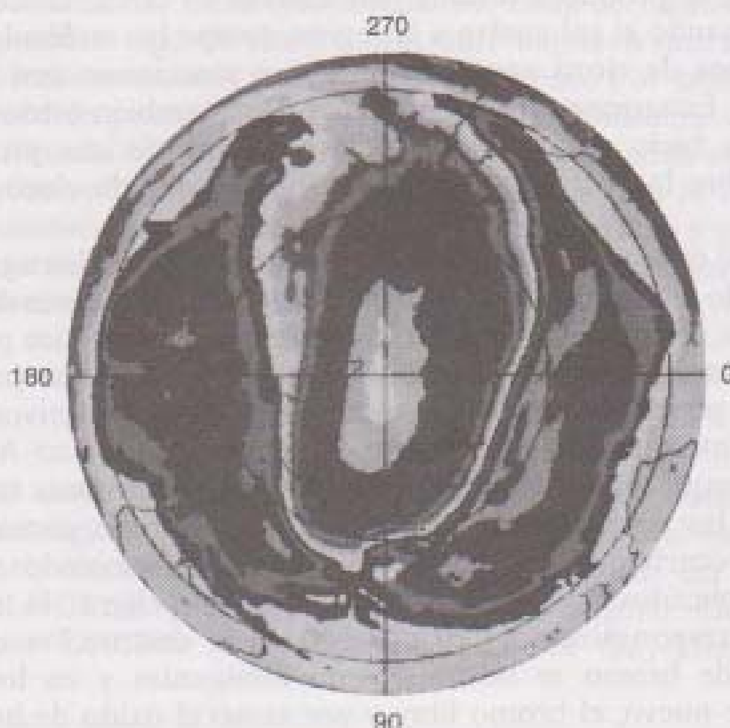


Figura 18.5. El agujero de ozono Antártico. Este mapa se realizó a partir de los datos obtenidos el 6 de octubre de 1991, por el satélite para hacer mapas totales de ozono. Las áreas blancas y gris claro en el centro (directamente sobre la Antártida) representan las áreas de mayor falta de ozono. (NASA.)

aparecer en diversos periódicos y revistas. Parece que esta gran sección de aire estratosférico falto de ozono apareció por primera vez a mediados de la década de los años setenta, pero no se observó durante una década. Ahora sabemos que el agujero aparece a finales de cada invierno antártico, comenzando en el agosto anterior. En octubre (a principios de la primavera antártica), los niveles de ozono se estabilizan y en noviembre vuelven a los niveles anteriores. En los últimos años, las concentraciones de ozono en la Antártida han caído hasta un sorprendente 50 por 100 o más (100 por 100 en algunas áreas —ahora es un agujero). Los descensos registrados en el Artico son considerablemente menores, pero, incluso más inquietantes, hay evidencias de una pequeña erosión de toda la capa de ozono a todas las latitudes. Además hay descubrimientos alarmantes, y la lucha está en contestar tantas preguntas como nos surgen. ¿Cuál es la causa de esta enorme disminución de las concentraciones de ozono en tan poco tiempo? ¿Son los CFCs u otros agentes químicos los responsables de este efecto? ¿Qué papel juegan los procesos meteorológicos dinámicos? Si los CFCs son los responsables ¿actúan por el mismo ciclo catalítico señalado anteriormente?

Mientras los detalles de estos mecanismos todavía estan siendo debatidos, podemos resumir algunas líneas generales para contestar a las preguntas anteriores. Primero, conforme entra el invierno, se produce un vórtice polar (un modelo de vientos polares que se arremolinan y que encierran en su interior aire muy frío). Las temperaturas en el vórtice caen a $-80\,^{\circ}C$, temperatura a la que las nubes polares estratosféricas comienzan a formarse. Estas nubes, algunas de ellas poseen una bonita iridiscencia anacarada, no contienen sólo hielo, sino curiosamente, pequeñas cantidades de compuestos nitrogenados, incluyendo ácido nítrico trihidratado, $HNO_3 \cdot 3H_2O$. Estos compuestos nitrogenados se forman a partir de reservorios de cloro como los $ClONO_2$, y en su formación se producen formas más activas de cloro, como el cloro molecular, Cl_2. Cuando el sol vuelve a la región, rompe las moléculas de cloro para formar átomos de cloro «come-ozono» que reaccionan con el ozono como muestran las Ecuaciones (18.63) a (18.65). Hay también evidencias de que las partículas de hielo de las nubes polares estratosféricas proporcionan una superficie sobre la cuál estas reacciones liberadoras de cloro pueden ocurrir fácilmente.

Así parece que sí, los CFCs son la principal causa de los agujeros de ozono polares debido a que ellos son los principales suministradores de cloro atómico libre. Además, los procesos meteorológicos especiales (vórtice polar, formación de nubes polares) también juegan su papel debido a que proporcionan un camino para poder liberar cloro y compuestos de cloro activos a partir de los reservorios anteriores de cloro inerte. El agujero de ozono Artico es menor, parece ser porque su vórtice polar no es tan estable durante un largo período de tiempo y las temperaturas Articas no son tan bajas como las Antárticas.

Los fluorocarbonos que contienen bromo, denominados *halones*, se encuentran implicados de forma similar en hacer peligrar la capa de ozono. (Pueden ser responsables del 20 por 100 de la destrucción del ozono.) Los compuestos de bromo se utilizan como fumigantes y en los extintores de incendios. De nuevo, el bromo libre y por tanto el óxido de bromo, BrO, que

se produce fotoquímicamente actuando junto al óxido de cloro, consume ozono en un ciclo catalítico similar al mostrado anteriormente.

Los posibles efectos de la disminución de las concentraciones de ozono estratosférico incluyen: 1) un incremento en los cánceres de piel; 2) un incremento en el daño a cosechas y a árboles; 3) enfriamiento estratosférico que conduce a cambios climáticos a gran escala, y 4) producción adicional de ozono troposférico tanto más cuanto más radiaciones uv penetren en la atmósfera cercana a la tierra. Además de los mismos CFCs, el dióxido de carbono y otros compuestos mencionados en el Capítulo 11, son gases de efecto invernadero.

¿Qué estamos haciendo para combatir la destrucción de la capa de ozono? Desde que la comunidad científica ha podido encontrar la causa de este problema tan definitivamente, la elección obvia de actuación es limitar severamente o detener la emisión de CFCs a la atmósfera. Se han dado pasos significativos para hacer esto. En 1987, Los Estados Unidos y un número de otras naciones industriales firmaron el Protocolo de Montreal sobre las Sustancias que Destruyen la Capa de Ozono. Este acuerdo inicial proclamaba la reducción de las emisiones de CFC a un 50 por 100 de los niveles de 1986 en el año 2000. En 1990, estas mismas naciones acordaron eliminar completamente los CFCs a finales de siglo.

Para llevar a cabo la completa eliminación de los CFCs, se han dado algunos pasos importantes. Primero, la EPA[2] ha implantado un programa nacional de reciclado para reducir las emisiones de CFC. Segundo, y más importante, se están desarrollando alternativas a los CFCs. Estos son principalmente los hidroclorofluorocarbonos (HCFCs) que no son tan estables como los CFCs y por tanto se descomponen en gran medida antes de alcanzar la estratosfera. Desafortunadamente, estos derivados del hidrógeno todavía desprenden algo de cloro y por tanto suponen una amenaza, aunque considerablemente menor, para la capa de ozono. Por tanto, los HCFCs son en cierta medida punto de controversia y se les considera sólo una medida provisional mientras se obtienen compuestos que se puedan utilizar en aire acondicionado y en refrigeración sin ninguna amenaza para la capa de ozono. Los HCFCs también se reciclarán como ordenaba la EPA, y por último, también se sustituirán por otros compuestos que no desprendan cloro en cualquiera de sus formas.

RESUMEN

El cloro fue el primer halógeno que se descubrió. Scheele lo aisló a finales del siglo XVIII, creía que era un compuesto del oxígeno. Davy, representando a la Escuela Inglesa, defendió que el cloro era un nuevo elemento y que el HCl era un ácido que no contenía oxígeno. La Escuela Francesa, fundada por Lavoisier y entonces liderada por Gay-Lussac, proclamaba que todos

[2] EPA = *Environmental Protection Agency.*

los ácidos contenían oxígeno. El yodo lo aisló Courtois de algas marinas. Gay-Lussac y Davy discutieron por atribuirse quién fue el primero en proclamar que era un elemento. Se vio rápidamente que el yodo remediaba el bocio. Las propiedades del bromo, aislado por Balard, se reconocieron inmediatamente como intermedias entre estos dos, el cloro y el yodo. Esta tríada fue entre otras varias, la que impulsó el establecimiento de la tabla periódica. El flúor resultó ser más peligroso y más difícil de aislar que los tres primeros halógenos. Un gran número de químicos sufrieron envenenamiento por fluoruro de hidrógeno y por flúor. Por fin Moissan aisló este elemento extremadamente reactivo a finales del siglo XIX. El astato, un elemento radiactivo, no se obtuvo hasta 1940.

Los halógenos son todos no metales con propiedades periódicas que varían regularmente. El flúor, sin embargo, como todos los cabeza de grupo de los elementos representativos, es bastante diferente de sus congéneres. El flúor diatómico debe su extrema reactividad a: 1) la debilidad del enlace flúor-flúor; 2) la elevada fuerza de los enlaces covalentes E—F, y 3) las grandes energías reticulares para los fluoruros iónicos. El elevadísimo potencial normal de reducción del flúor se puede deber al débil enlace F—F combinado con la gran energía de hidratación para el pequeño ion fluoruro. La capacidad del flúor para oxidar el agua (y, por tanto, lo que le hace ser tan difícil de aislar) se puede demostrar analizando los potenciales normales de reducción. El cloro, no tan buen agente oxidante, se produce más fácilmente por procesos cloro-álcali. La capacidad oxidante del segundo halógeno se puede utilizar para producir bromo y yodo a partir de sus respectivos haluros.

Los haluros de hidrógeno se pueden producir por combinación directa de los elementos. El HF y el HCl también se pueden preparar por tratamiento de los respectivos haluros con ácidos fuertes. El HCl se obtiene normalmente como subproducto de la cloración de hidrocarburos. El grabador de vidrio HF, extremadamente reactivo, resulta ser el solvente universal y se caracteriza por enlaces de hidrógeno extremadamente fuertes.

Los haluros de los elementos se han analizado a través de nuestro viaje por los elementos representativos. Los métodos más comunes para prepararlos son: 1) reacción directa de los elementos; 2) reacciones de los óxidos o hidróxidos con los haluros de hidrógeno; 3) reacciones de los óxidos o de los haluros inferiores con los fluoruros covalentes, y 4) reacciones de intercambio de halógeno. Los haluros de los no metales normalmente se hidrolizan para formar los correspondientes hidróxido, óxido u oxoácido. Los pseudohaluros son aniones que parecen haluros en su comportamiento químico.

Los óxidos de los halógenos generalmente son compuestos muy reactivos. El óxido de cloro se ha estudiado extensamente debido a su papel en la destrucción del ozono estratosférico. El dióxido de cloro es un poderoso agente clorante y blanqueante. El pentóxido de yodo se utiliza para determinar cuantitativamente concentraciones de monóxido de carbono.

Los halógenos (excepto el flúor) presentan la mayor variedad de oxoácidos y de los correspondientes oxoaniones comparados con cualquier otro grupo de los vistos hasta ahora. Tanto los oxoácidos como los oxoaniones son buenos agentes oxidantes, aunque los primeros son siempre los más fuertes de

los pares dados. La fuerza ácida generalmente aumenta con el estado de oxidación del halógeno. Para un estado de oxidación dado, la fuerza ácida disminuye al descender en el grupo.

Los ácidos hipohalosos y los hipohalitos se preparan generalmente por hidrólisis del halógeno, aunque esto es complicado debido a la desproporción del hipohalito en el haluro y el halato. El hipoclorito es un excelente agente oxidante y normalmente transfiere uno o más átomos de oxígeno a un reactante dado. El ácido cloroso es el único ácido haloso estable, y el clorato se utiliza ampliamente como agente oxidante industrial.

Los halatos se preparan fácilmente por hidrólisis básica del halógeno. Los bromatos y yodatos también se sintetizan por oxidación del haluros. Sólo el ácido yódico se puede aislar de una solución acuosa. Los cloratos son excelentes agentes oxidantes. El yodato se produce naturalmente, es una fuente de yodo elemental y es un patrón primario para la yodimetría. Los ácidos perhálicos de cloro y de yodo son mucho más fáciles de preparar que los de bromo. Sólo el yodo forma un oxoácido con octete expandido, H_5IO_6, denominado ácido ortoperyódico. El ácido perclórico es un ácido muy fuerte y un poderoso agente oxidante. Los percloratos se utilizan como combustible para cohetes, fuegos artificiales y otras pirotecnias.

Los compuestos interhalogenados, XX'_n (X = el halógeno mayor y menos electronegativo), casi siempre se obtienen por combinación directa de los elementos. Sus estructuras siguen las normas de la teoría VSEPR. Las reacciones típicas son: 1) oxidaciones debido a la halogenación de X'; 2) hidrólisis a HX' y al oxoácido de X, y 3) reacciones dador-aceptor de haluro. La última es una ruta para varios aniones interhalogenados. Los cationes interhalogenados son más difíciles de preparar. Hay una diversidad de aniones poliatómicos de monohalógenos, de los cuales el triyoduro es el más común.

Entre las reacciones y compuestos de importancia práctica se encuentran la fluoración, la cloración, el blanqueo y la bromación. El mecanismo exacto por el cuál el flúor previene la caries dental todavía no está claro. La cloración se ha aceptado ampliamente para el tratamiento de aguas residuales y para la desinfección de agua de bebida y suministros para piscinas. Los agentes blanqueantes más comunes son soluciones acuosas de hipoclorito diluidas. El bromuro de plata es la base de la fotografía en blanco y negro, mientras que los bromuros de sodio y potasio son sedantes comunes.

Los clorofluorocarbonos (CFCs) se desarrollaron como gases refrigerantes pero pronto se les encontró una diversidad de aplicaciones. Son tan estables que lentamente alcanzan la estratosfera y sólo se rompen por las radiaciones solares uv. Los átomos de cloro resultantes convierten catalíticamente al ozono y al oxígeno atómico en oxígeno molecular. Algunos compuestos de cloro se pueden convertir en reservorios de cloro inerte que no reacciona con el ozono.

El agujero de ozono sobre la Antártida se desarrolla durante el invierno y se ha ido profundizando desde su descubrimiento. Las nubes polares estratosféricas que se forman durante el invierno dentro del vórtice polar parecen ayudar a romper los reservorios de cloro en compuestos clorados activos destructores de ozono. Los compuestos de bromo también juegan un papel en

la destrucción del ozono. Los efectos de disminución de las concentraciones de ozono estratosférico pueden ser cáncer de piel, daños en las cosechas, cambios climáticos y un incremento en el ozono troposférico. Los CFCs son también gases de efecto invernadero. El Protocolo de Montreal y los acuerdos posteriores eliminarán las emisiones de CFCs al final del siglo.

PROBLEMAS

18.1. Escribe una ecuación para la reacción del cloruro de sodio con un ácido fuerte.

18.2. Identifica los agentes oxidante y reductor en el método de Scheele para preparar cloro gaseoso.

18.3. Entre Arrhenius, Brønsted-Lowry y Lewis ¿Cuál estaría de acuerdo con Davy sobre si el contenido en hidrógeno es característico de un ácido?

18.4. Escribe una ecuación para representar la preparación de vapor de yodo de Courtois. ¿Podría ser ese método útil para preparar cloro? ¿Por qué?

18.5. El yodo 131 es un emisor beta menos, es útil en el tratamiento de cáncer de tiroides. Explica brevemente por qué. Da una ecuación para la desintegración de este isótopo del yodo.

18.6. J. W. Döbereiner propuso su ley de las tríadas en 1829, un año antes del descubrimiento del bromo y unos cincuenta años antes de las tablas periódicas de Mendeleev. Mostró que elementos químicamente parecidos, a menudo aparecen en tríadas, cuyo miembro intermedio tiene casi el mismo peso atómico que la media entre el más ligero y el más pesado. Utilizando esta ley, predijo el peso atómico del recién descubierto bromo. ¿Cuánto se aproxima este valor al actual?

18.7. Supón que Liebeg obtuvo realmente cloruro de yodo en vez de bromuro. ¿Cuánto diferirían sus pesos moleculares?

18.8. Uno de los estudiantes más famosos de Moissan fue Alfred Stock. Traza la genealogía química (relaciones profesor-alumno) desde Gay-Lussac a Stock.

18.9. Escribe una ecuación para la desintegración alfa del astato 211.

18.10. Examina cuidadosamente las variaciones de los puntos de fusión, los radios covalentes y las energías de ionización de los halógenos. Comenta estas relaciones.

18.11. De qué oxoácidos proceden los siguientes óxidos:

(*a*) Cl_2O_7.
(*b*) Br_2O.
(*c*) I_2O_5.

Escribe una ecuación para las relaciones en cada caso.

18.12. Escribe ecuaciones que representen las reacciones del flúor diatómico con (*a*) metano gaseoso y (*b*) amoníaco gaseoso.

18.13. El ácido fluorhídrico es un ácido débil, sin embargo todos los demas haluros de hidrógeno son ácidos fuertes en disolución acuosa. Explica brevemente esta observación.

18.14. La reacción entre los gases hidrógeno y flúor es extremadamente exotérmica y produce la temperatura de llama más alta conocida (por encima de 6.000 °C, aproximadamente la misma que la de la superficie del Sol). Razona brevemente estas observaciones.

18.15. Las energías de enlace H—H, F—F y H—F son 436, 151 y 568 kJ/mol respectivamente. Determina la entalpía normal de formación del fluoruro de hidrógeno gaseoso.

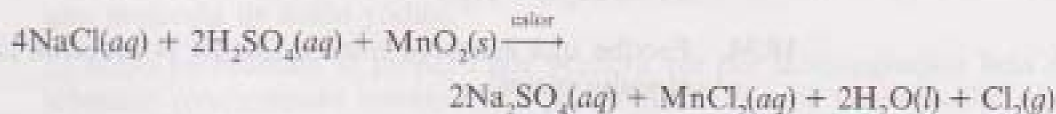
18.16. En el Capítulo 9, se discutió brevemente el valor anormalmente bajo de la afinidad electrónica del fluoruro. Resume el razonamiento de esta anomalía vertical en las afinidades electrónicas.

18.17. El oxígeno, como el flúor, tiene una menor afinidad electrónica que sus congéneres. Razona brevemente esta anomalía en las afinidades electrónicas de los calcógenos.

18.18. ¿Compara el enlace F—F respecto al enlace N—N en F_2 y N_2, respectivamente?

18.19. Escribe un ciclo de Born-Haber correspondiente al potencial normal de reducción del flúor. ¿Qué propiedades termodinámicas necesitamos para estimar el valor del potencial de reducción? Utilizando este ciclo, discute por qué el potencial normal de reducción del flúor es tan extremadamente positivo.

***18.20.** Analiza la reacción representada en la Ecuación (18.1) y reproducida debajo utilizando los potenciales normales de reducción. ¿Es esta reacción espontánea en condiciones normales? ¿Qué cambios en las concentraciones de los reactantes y productos aumentaría la espontaneidad de esta reacción?



$$4NaCl(aq) + 2H_2SO_4(aq) + MnO_2(s) \xrightarrow{\text{calor}} 2Na_2SO_4(aq) + MnCl_2(aq) + 2H_2O(l) + Cl_2(g)$$

18.21. Supón que los haluros de sodio, NaX (X = F, Cl, Br, I) se tratan con ácido sulfúrico. Deduce los productos probables en cada caso y discute por qué difieren.

***18.22.** Utiliza los potenciales normales de reducción para mostrar por qué el ácido sulfúrico no se puede utilizar para oxidar fluoruros a flúor pero los utilizó Courtois para producir yodo a partir de yoduros. ¿Por qué Courtois tuvo que utilizar ácido sulfúrico concentrado?

18.23. Dados los potenciales normales de reducción de los halógenos, explica brevemente por qué es tan difícil mantener soluciones de ácido bromhídrico y yodhídrico en contacto con el aire sin que se produzcan contaminaciones con los halógenos libres.

18.24. El fluoruro de hidrógeno presenta puntos de fusión y ebullición mucho más altos que los otros haluros de hidrógeno. Explica brevemente esta observación.

18.25. Representa la estructura del $(HF)_6$ hexámero caracterizado por enlaces de hidrógeno H—F - - - H.

18.26. Podrían prepararse el ácido bromhídrico y el yodhídrico por acción del ácido nítrico sobre bromuros y yoduros? ¿Por qué? Utilizando yoduro de potasio como un ejemplo, escribe una ecuación que represente lo que crees que pasaría si se añadiera ácido nítrico.

18.27. ¿Se podría producir cloro por la acción del ácido nítrico sobre un cloruro? Basa tu respuesta en los potenciales normales de reducción. Escribe una ecuación como parte de tu respuesta.

18.28. ¿Cómo podrías preparar trifluoruro de antimonio y pentafluoruro de antimonio? Da ecuaciones como parte de tu respuesta.

18.29. ¿Cómo podrías preparar trifluoruro de aluminio y tricloruro de aluminio? Da ecuaciones como parte de tu respuesta.

18.30. Propón dos métodos de preparación del fluoruro de calcio. Da ecuaciones como parte de tu respuesta.

18.31. Completa y ajusta las siguientes ecuaciones:

(*a*) $Co_3O_4 + ClF_3 \longrightarrow$
(*b*) $B_2O_3 + BrF_3 \longrightarrow$
(*c*) $SiO_2 + BrF_3 \longrightarrow$

18.32. Deduce si el tetracloruro de silicio reaccionaría con fluoruro de hidrógeno en una reacción de intercambio de halógeno gaseoso. Escribe una ecuación ajustada para el proceso y estima el calor de reacción utilizando las siguientes energías de enlace. Energías de enlace: Si—F = 582, Si—Cl = 391, H—F = 566, H—Cl = 431 kJ/mol, respectivamente.

18.33. Completa y ajusta las ecuaciones siguientes:

(*a*) $GeCl_2(s) + H_2O \longrightarrow$
(*b*) $PCl_3(s) + H_2O \longrightarrow$
(*c*) $PCl_5(s) + H_2O \longrightarrow$

18.34. Escribe una ecuación que represente la reacción entre el cianógeno $(CN)_2$ y el sodio metal.

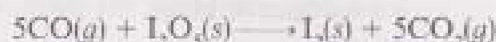
18.35. Escribe una ecuación que represente la reacción entre el tiocianato de sodio y el nitrato de plata.

18.36. Dibuja diagramas que muestren las estructuras del difluoruro de oxígeno y del difluoruro de dioxígeno. Calcula los ángulos de enlace en cada una.

18.37. Deduce las estructuras del óxido de dicloro y el dióxido de cloro.

18.38. ¿Cuál es la relación entre el óxido de dicloro y el ácido hipocloroso? Escribe una ecuación mostrando cómo este último se produce a partir del primero.

18.39. Identifica los agentes oxidante y reductor en la reacción entre el pentóxido de diyodo y el monóxido de carbono que se muestra en la Ecuación (18.27) y que se repite debajo.



$$5CO(g) + I_2O_5(s) \longrightarrow I_2(s) + 5CO_2(g)$$

18.40. La concentración total del ácido hipocloroso cuando el agua se satura con cloro gaseoso es alrededor de 0,030 *M*. De acuerdo con esto, la hidrólisis no es un método particularmente bueno para obtener este ácido. ¿Cómo es que la preparación se hace más practicable añadiendo una suspensión de óxido de mercurio finamente dividido? Escribe ecuaciones que sustenten tu respuesta.

18.41. Analiza la reacción de hidrólisis de un halógeno dada en la Ecuación (18.30), que se representa a continuación. ¿Es una reacción ácido-base o redox?

Identifica los reactantes ácido y básico si es la primera y los agentes oxidante y el reductor si es la segunda.



$$X_2(g, l, s) + H_2O \rightleftharpoons HOX(aq) + H^+(aq) + X^-(aq)$$

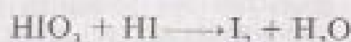
18.42. Deduce los productos y escribe las ecuaciones ajustadas que representan las reacciones entre el hipoclorito y:

(*a*) Yodato.
(*b*) Clorito.
(*c*) Sulfito.

18.43. ¿Cómo prepararías una solución acuosa de ácido brómico a partir de bromato de bario? Da una ecuación como parte de tu respuesta.

18.44. El ácido yódico se puede preparar a partir de yodo por oxidación con peróxido de hidrógeno. Escribe una ecuación que represente esta preparación.

18.45. En la reacción del reloj de yodo, una solución incolora cambia bruscamente a un complejo de yodo azul oscuro en un tiempo predeterminado (dependiendo de la temperatura y de las concentraciones de los reactantes). El yodo se produce por la reacción del ácido yódico y yoduro de hidrógeno, como se representa en la siguiente ecuación desajustada. Identifica los agentes oxidante y reductor en esta reacción y ajusta la ecuación.



$$HIO_3 + HI \longrightarrow I_2 + H_2O$$

18.46. Dibuja e identifica cuidadosamente un diagrama geométrico adecuado para una molécula de ácido yódico.

18.47. El ácido perbrómico se preparó por primera vez por desintegración beta del seleniato (conteniendo selenio 83) a perbromato. Escribe una ecuación para este proceso.

18.48. Utiliza los potenciales normales de reducción para analizar la posibilidad termodinámica de utilizar (*a*) peroxodisulfato ($S_2O_8^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$, $E^\circ = +2{,}01$ V) y (*b*) ozono ($O_3 \longrightarrow O_2$, $E^\circ = +2{,}07$ V) para oxidar el bromato a perbromato.

18.49. Utiliza los potenciales normales de reducción para analizar la posibilidad termodinámica de utilizar difluoruro de xenón para oxidar el bromato a perbromato.



$$XeF_2(aq) + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow Xe + 2HF(aq) \qquad E^\circ = 2{,}64 \text{ V}$$

18.50. Cuando el yodato de bario se trata con cloro en una solución fuertemente básica se produce ortoperyodato de bario $Ba_3(IO_5)_2$. El ácido ortoperyódico se puede aislar de esta solución añadiendo un ácido fuerte. Escribe ecuaciones que representen estas reacciones.

18.51. Los ácidos ortoperyódicos condensados son el ácido diperyódico $H_4I_2O_9$, y el ácido triperyódico $H_7I_3O_{14}$. Dibuja diagramas que muestren las estructuras de estos ácidos.

18.52. Debajo se representa la descomposición del perclorato de amonio del combustible de los cohetes. ¿Por qué se desprende tanta energía en esta reacción?



$$2NH_4ClO_4 \longrightarrow N_2 + Cl_2 + 2O_2 + 4H_2O$$

18.53. Escribe ecuaciones que representen la síntesis del BrF, BrF_3 y BrF_5.

18.54. Escribe ecuaciones que representen la síntesis de IF_3, IF_5 y IF_7.

18.55. Escribe ecuaciones que representen la producción de:

(*a*) Tetrafluoruro de selenio a partir de selenio utilizando fluoruro de cloro
(*b*) Fluoruro de níquel a partir de dióxido de silicio utilizando trifluoruro de bromo.
(*c*) Tetrafluoruro de silicio a partir de dióxido de silicio utilizando trifluoruro de bromo.
(*d*) Pentacloruro de fósforo a partir de fósforo elemental utilizando cloruro de yodo.

18.56. Escribe ecuaciones que representen la hidrólisis del fluoruro, del trifluoruro y del pentafluoruro de bromo.

18.57. Escribe ecuaciones que representen la hidrólisis del trifluoruro, del pentafluoruro y del heptafluoruro de yodo.

18.58. Escribe ecuaciones para la autoionización del

(*a*) Tricloruro de yodo.
(*b*) Trifluoruro de cloro.

18.59. Dibuja los diagramas de Lewis y los diagramas geométricos adecuados que muestran las fórmulas estructurales (según se determinan por la teoría VSEPR) de (*a*) IF_4^+ y (*b*) I_3^-.

***18.60.** Propón una razón de por qué el IF_3 resulta ser trigonal plano en vez de tener forma de T distorsionada como se esperaba.

18.61. El flúor 20, un emisor beta negativo, se utiliza para determinar la edad de los huesos y dientes de los homínidos. Señala brevemente por qué es esto posible.

18.62. En un párrafo bien escrito, resume los pros y los contras de la fluoración.

18.63. ¿Por qué el peróxido de hidrógeno es un buen blanqueante? Incluye una ecuación como parte de tu explicación.

18.64. Escribe ecuaciones que muestren la producción de los blanqueantes domésticos y los polvos blanqueantes a partir de cloro gaseoso.

18.65. Escribe una ecuación para la produción de átomos de cloro libres a partir del Freón-11.

18.66. Explica brevemente por qué la temperatura debe descender hasta unos $-80\,^\circ C$ para formar cristales de hielo o nubes polares en la estratosfera.

18.67. Explica brevemente por qué el ozono se destruye mucho más sobre la Antártida que lo que aparentemente ocurre en otras partes de la estratosfera.

CAPITULO

19

GRUPO 8A: LOS GASES NOBLES

En épocas anteriores, los elementos del Grupo 8A (helio, neón, argón, kriptón, xenón y radón) se denominaron gases «inertes» o también «raros». Dada la abundancia del helio y las docenas de compuestos conocidos de xenón, ninguno de los nombres citados anteriormente es realmente apropiado. Por otro lado, puesto que la mayor parte de estos elementos, en general, reaccionan muy mal con el resto de los elementos, salvo con los más reactivos, este grupo se conoce como el de los *gases nobles*. Helio, neón y argón se consideran, todavía, químicamente inertes, pero el kriptón y, sobre todo, el xenón forman una lista de compuestos en continuo crecimiento. Aunque se conocen varios compuestos de radón, éste se considera un gas pesado, denso y radiactivo, derivado de las series radiactivas del torio, uranio y actinio.

Este capítulo está dominado por la historia de estos elementos y los escasos compuestos que forman. Empezaremos, como siempre, con el descubrimiento y separación de los elementos seguido de una pequeña sección, más corta de lo habitual, sobre las propiedades periódicas y las relaciones entre los elementos. Dado que la química actual de este grupo está dominada por el xenón, la tercera sección la dedicaremos, casi por completo, al estudio de la preparación, estructura y reacciones de sus compuestos. Finalmente, dedicaremos una pequeña sección al estudio de la importancia práctica de los elementos, seguida del tópico que, en este caso, versará sobre la acción cancerígena del radón.

19.1. DESCUBRIMIENTO Y SEPARACION DE LOS ELEMENTOS

Como se muestra en la Figura 19.1, todos los gases nobles se descubrieron en un corto período de seis años, a finales del siglo XIX. Anteriormente, había diversas sospechas y especulaciones sobre la existencia de estos elementos.

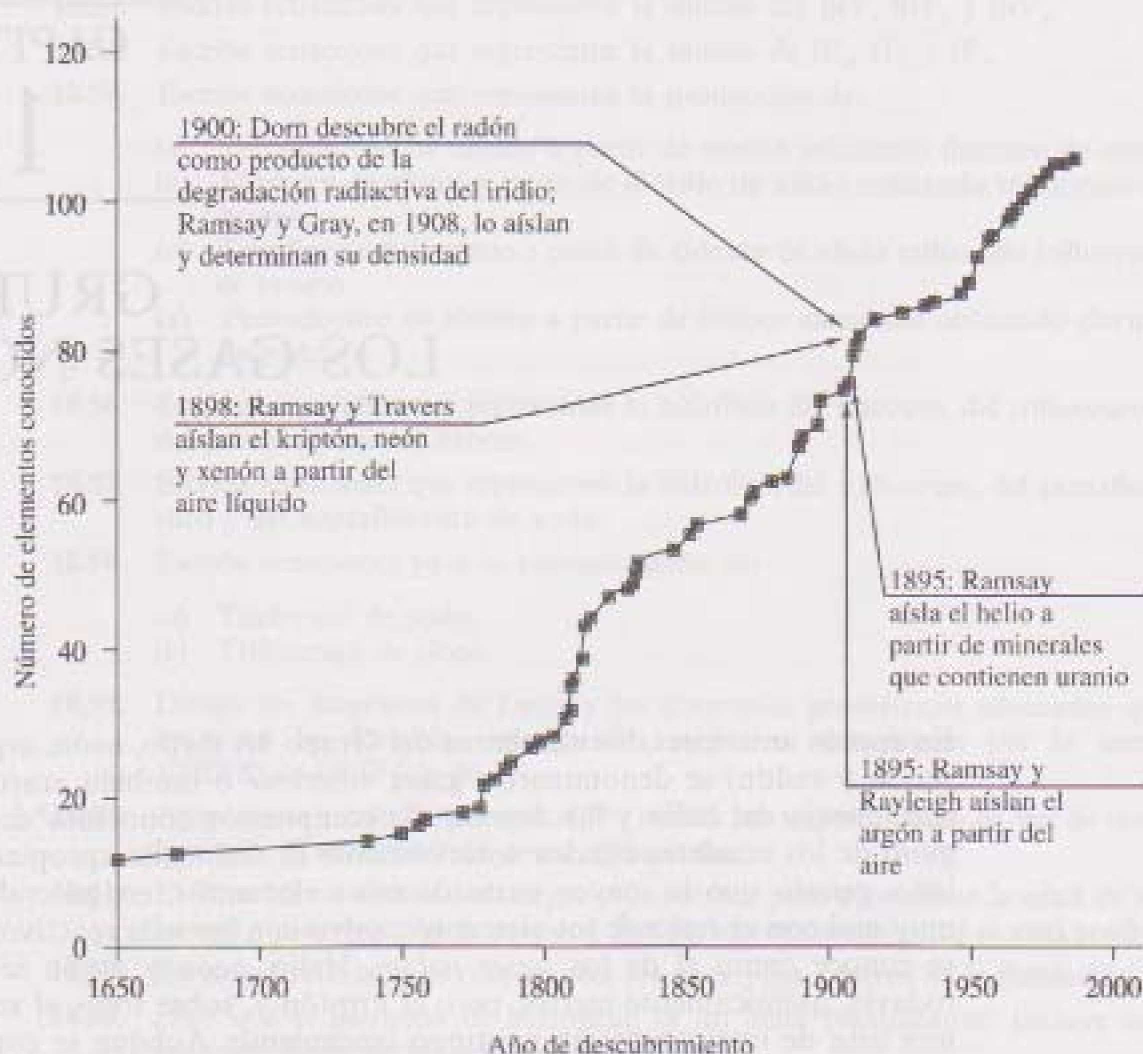


Figura 19.1. El descubrimiento de los elementos del Grupo 8A superpuesto al gráfico del resto de los elementos conocidos frente al tiempo.

Por ejemplo, Henry Cavendish, sobre la base de distintos experimentos, había especulado que la atmósfera contenía otros gases además del aire deflogisticado (oxígeno), aire flogisticado (nitrógeno), aire fijo (dióxido de carbono) y vapor de agua. Sin embargo, tuvo que pasar más de un siglo para que el importante trabajo desarrollado por Lord Rayleigh y Sir William Ramsay establecieran, de un modo claro, la existencia de los gases nobles.

Argón

John William Strutt, el tercer Lord Rayleigh, era un físico inglés interesado, inicialmente, en las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia. En uno de sus trabajos iniciales determinó la relación matemática existente entre la dispersión de la luz y su longitud de onda. (Utilizando esta relación matemática, John Tyndall explicó cómo lo que aún se conoce como

Dispersión Rayleigh de la luz visible, es la responsable del color azul del cielo y el rojo de la puesta de sol.) Rayleigh también investigó las relaciones matemáticas que regían la *radiación del cuerpo negro*, que había confundido a los físicos durante varias décadas, y permitió, finalmente, que Max Planck, en 1900, postulara que la luz presenta sólo ciertas energías permitidas ($E = h\nu$) llamadas *quantos*. En la década de 1880, en un brusco cambio de interés por su investigación, Rayleigh volcó su atención sobre la hipótesis de William Prout, propuesta inicialmente en 1815, según la cual todos los elementos estaban formados por átomos de hidrógeno y todos los pesos atómicos debían ser múltiplos exactos del peso atómico del hidrógeno.

Rayleigh, como otros muchos antes que él, también desaprobó la hipótesis de Prout. Estudió cuidadosamente la densidad de los gases, en particular la de aquellos que componían la atmósfera. Encontró, por ejemplo, que el nitrógeno gas, que quedaba después de eliminar todo el oxígeno, dióxido de carbono y vapor de agua de una muestra de aire, era un poco más denso que el nitrógeno gas obtenido por decomposición de amoníaco, nitrito amónico u otro compuesto nitrogenado. (Rayleigh, por supuesto, no fue el primero en observar esta discrepancia. Cavendish apuntó en su libro de notas que, cerca de 1/120 del volumen de aire no podía ser computado después de que la mayor parte de los gases hubieran sido, aparentemente, eliminados.) No había una explicación fácil para justificar esta diferencia en las densidades del nitrógeno. Rayleigh quedó tan confundido que incluso escribió a la revista *Nature* pidiendo a los «químicos lectores» sugerencias al respecto.

Dado que no se produjeron sugerencias razonables en los siguientes números de *Nature* por parte de los lectores, Rayleigh se sintió honrado y feliz cuando William Ramsay le escribió para preguntarle si podía estudiar con más detalle la naturaleza del nitrógeno atmosférico. Observa en la Figura 19.1 que este químico escocés jugó un papel fundamental en el descubrimiento de todos y cada uno de los gases nobles. Ramsay repitió los experimentos de Cavendish y Rayleigh y encontró que 1/80 parte de sus muestras de aire permanecía sin poder ser computada. El espectro de esta fracción revelaba nuevas bandas rojas y verdes. Ramsay empezó a pensar que él y Rayleigh habían encontrado un nuevo (o al menos desconocido) componente de la atmósfera. Pero ¿era una sustancia pura o una mezcla? Si era una sustancia pura ¿era un elemento o un compuesto? Investigaciones posteriores mostraron que este constituyente no podía separarse y, por tanto, parecía ser completamente no reactivo. Todos los hechos parecían apuntar hacia un nuevo elemento, pero había un grave problema.

Asumiendo que el nuevo constituyente de la atmósfera fuese puro, un nuevo elemento sin combinar, el peso atómico (calculado a partir de la densidad) resultaba ser de 39,9 u. Esto situaría a este elemento entre el potasio y el calcio, pero ¡no había sitio para colocarlo ahí! Como escribió Ramsay a Rayleigh en 1894, «todavía parecía que quedaba algún hueco en la tabla periódica para los elementos gaseosos del final». Quizá el peso atómico del nuevo elemento y el del potasio estaban invertidos. (Había otras inversiones conocidas respecto a los pesos atómicos, teluro-yodo y cobalto-níquel, pero muchos sospechaban que estas inversiones se debían a dificultades en las

determinaciones experimentales.) Todo esto constituyó un dilema de difícil solución. Sin embargo, después de 1894, Ramsay y Rayleigh anunciaron, conjuntamente, el descubrimiento de «un nuevo constituyente gaseoso de la atmósfera». Fueron muy cuidadosos en no indicar que era un elemento nuevo.

En 1894, la tabla periódica sólo contaba con veinticinco años y el propio Mendeleev tenía sólo sesenta años. La tabla ya era reconocida como una de las grandes generalizaciones empíricas de la ciencia y Mendeleev como uno de los químicos vivos más importantes del mundo. El ruso no estaba preparado para aceptar inversiones en los pesos atómicos y tenía ciertas teorías sobre este nuevo *argón* (del griego *argos*, «perezoso» u «holgazán»). Por ejemplo, él y otros, pensaron que el argón podía ser nitrógeno triatómico (como el ozono respecto al oxígeno) o una molécula diatómica de un nuevo elemento de peso atómico 20 (que *cabría* entre el flúor y el sodio). Además, si el argón era un elemento no reactivo, su valencia sería 0 y estaría dentro del espíritu de la tabla de Mendeleev. Quiza el tiempo resolvería este dilema tan criticado. Lecoq de Boisbaudran, descubridor del galio, sugirió, como otros, que podía existir una nueva familia completa de estos elementos. Una investigación detallada de la naturaleza de este nuevo grupo pondría el argón en su lugar. La carrera para encontrar estos elementos había comenzado.

Helio

Durante un eclipse solar, en 1868, el astrónomo francés Pierre Janssen observó una nueva línea espectral en la cromosfera del Sol. Envió su resultado a Joseph Lockyer, un astrónomo inglés experto en el espectro solar, quién le comunicó que tambien había encontrado la misma línea desconocida en el espectro de las prominencias solares. Ambos especularon que esta línea podía deberse a un nuevo elemento, pero sus propósitos fueron recibidos con un gran excepticismo. Después de todo, la espectroscopia era una nueva técnica y Bunsen y Kirchhoff habían llegado a las mismas observaciones que Janssen y Lockyer hacía menos de diez años (ver Capítulo 12, pág. 358 para más detalles acerca de la espectroscopia). Por ello, aunque esta nueva línea fue asignada a un nuevo elemento denominado *helio* (del griego *helios*, «sol»), muchos científicos no se convencieron del descubrimiento.

No se trabajó más sobre esta idea de un nuevo elemento que se encontraba en el sol, hasta finales de la década de 1880, en que se encontró un gas inerte desconocido que era liberado del mineral uraninita. El elemento había sido identificado, provisionalmente, como nitrógeno, pero cuando Ramsay leyó el informe del descubrimiento tuvo una idea diferente. Este gas, pensó, podía ser otra pieza del puzzle que le ayudaría a resolver el dilema sobre el argón. Ramsay comenzó a trabajar y, cuando aisló un gas procedente de la clevita, un mineral que también contiene uranio, se lo dio a Crookes para que realizara su espectro. Mostró la misma línea observada por Janssen y Lockyer. Era el nuevo elemento del Sol llegado a la Tierra con la luz. En pocos años se vio que el helio estaba presente, en pequeñas cantidades, en los depósitos de gas natural, particularmente en el sudoeste de los Estados Unidos.

Kriptón, neón y xenón

Los descubrimientos de estos tres elementos fueron todos anunciados por Ramsay y su joven colaborador Morris Travers en 1898. Trabajando en sus primeros intentos para aislar gases inertes adicionales, decidieron realizar algunas técnicas de manipulación con el aire líquido antes de arriesgar su pequeño suministro del precioso argón. Entonces ocurrió algo inesperado, el residuo que quedaba después de que el oxígeno y el nitrógeno líquido alcanzaran la ebullición, mostraba nuevas líneas espectrales, verde y naranja, que fueron atribuidas a un nuevo elemento que denominaron *kriptón* (del griego *kriptos*, «oculto»). Trabajando hasta muy tarde, Ramsay y Travers determinaron que su peso atómico situaba al nuevo elemento entre el bromo y el rubidio, dentro de la tabla periódica. Travers estaba tan excitado que casi se olvida de la lectura de la Tesis Doctoral que tenía que realizar al día siguiente.

Con sus técnicas perfeccionadas, Ramsay y Travers volvieron a repetir estos fraccionamientos. Pronto descubrieron una fracción más ligera con muchas líneas espectrales en el rojo, verde claro y violeta. El tubo de descarga que contenía esta fracción resplandecía con una luz carmesí brillante. El hijo de Ramsay, de trece años de edad, quiso llamar a este gas *novum* (del latín «nuevo»), pero le llamaron *neón* (del griego *neos*) que tiene el mismo significado. Ramsay y Travers fueron los primeros en observar una luz de neón.

En esta época, Ramsay y su colega tenían una nueva «máquina de aire líquido» que les permitía obtener grandes cantidades de kriptón y neón. Por repetición de fraccionamientos produjeron un gas más pesado que producía un bello color azul en su tubo de descarga. A este gas le llamaron *xenón* (del griego *xenos*, «extraño»).

Radón

Recuerda que los esposos Curie (Capítulos 13, págs. 391-393 y 17, páginas 538-539) también anunciaron sus descubrimientos del radio y del polonio en 1898. (Esto supone el descubrimiento de cinco elementos en un año.) Ellos encontraron que el radio, no sólo era intensamente radiactivo por sí mismo, sino que también lo era el aire con el que estaba en contacto. Esto se debe al deterioro del radio por la emisión alfa que produce el último y más pesado de los gases inertes [Ver la Ecuación (13.6)] que hoy conocemos como radón. (Como radio, el nombre *radón* procede del latín *radius*, «rayo» o «haz».) Durante algunos años, se aplicaron distintos nombres a este elemento, siendo en 1923 cuando se fijó su nombre como radón oficialmente. Se considera que su descubridor fue Friedrich Dorn en 1900. El lo llamó «emanación de radio». En 1908, Ramsay (de nuevo) y Gray aislaron y determinaron la densidad del último de los gases nobles, que es el elemento gaseoso más denso de los conocidos.

En 1904 se produjo una ceremonia inusual en la entrega de los Premios Nobel. El ganador en *física*, por su trabajo sobre las densidades de los gases

y el descubrimiento del argón, fue Lord Rayleigh. El ganador en *química*, por su trabajo en el descubrimiento de los elementos gaseosos inertes del aire y su situación en la tabla periódica, fue William Ramsay. A veces, las divisiones entre estas dos ciencias son muy pequeñas.

19.2. PROPIEDADES FUNDAMENTALES Y LA RED DE IDEAS

La Figura 19.2 muestra los gases nobles enmarcados en la red de ideas interconectadas. La Tabla 19.1 es una versión, ligeramente corregida, de las propiedades más usuales de los elementos. Observa que estas propiedades son exactamente las que cabía esperar sobre las bases de la carga nuclear efectiva y la distancia de los electrones de valencia respecto a dicha carga. De acuerdo con la naturaleza noble de estos elementos, los datos usuales de radio atómico e iónico han sido sustituidos por el radio de van der Waals. Sólo los datos para xenón y kriptón se expresan como radio covalente. (Se conocen diferentes compuestos de radón pero el radio covalente no se ha establecido con precisión.) Como era de esperar, estos radios aumentan al descender en el grupo de forma regular.

Debido a los elevados valores de carga nuclear efectiva a los que están sometidos los electrones de valencia de los elementos del Grupo 8A, sus energías de ionización son excesivamente altas. Sin embargo, a medida que los electrones de valencia se van situando más y más lejos de la carga nuclear efectiva, las energías de ionización disminuyen ligeramente y ello permite eliminar un electrón en los elementos más pesados. Como discutiremos en la próxima sección, esta tendencia en las energías de ionización jugó un importante papel sobre las ideas que permitieron la síntesis de los primeros compuestos de xenón, realizada por Bartlett en 1962.

Por otro lado, las cargas nucleares efectivas que operan sobre los electrones que se acercan a alguno de los elementos del Grupo 8A son muy pequeñas. De acuerdo con esto, presentan muy poca capacidad para atraer electrones hacia ellos. Por esta razón no se dan datos de electronegatividad. Se pueden calcular las afinidades electrónicas y, como se muestra en la Tabla 19.1, son ligeramente positivas, lo que pone de manifiesto que la adición de electrones a estos elementos no es un proceso favorable. Las afinidades electrónicas se hacen más positivas al descender en el grupo, una tendencia consistente con la idea de que los electrones están siendo añadidos a orbitales más y más lejanos de la carga nuclear efectiva.

Los gases nobles más pesados, al tener mayor número de electrones, son átomos más polarizables y por ello las fuerzas intermoleculares de van der Waals se hacen más fuertes.

De acuerdo con esto, los puntos de fusión y ebullición aumentan al descender en el grupo. Observa, sin embargo, que los puntos de fusión y ebullición, incluso de los elementos más pesados, son muy bajos. El helio tiene un punto de fusión muy próximo al cero absoluto. A 2,2 K hay una transición desde el helio líquido normal, llamado helio I, hacia una forma de superfluido

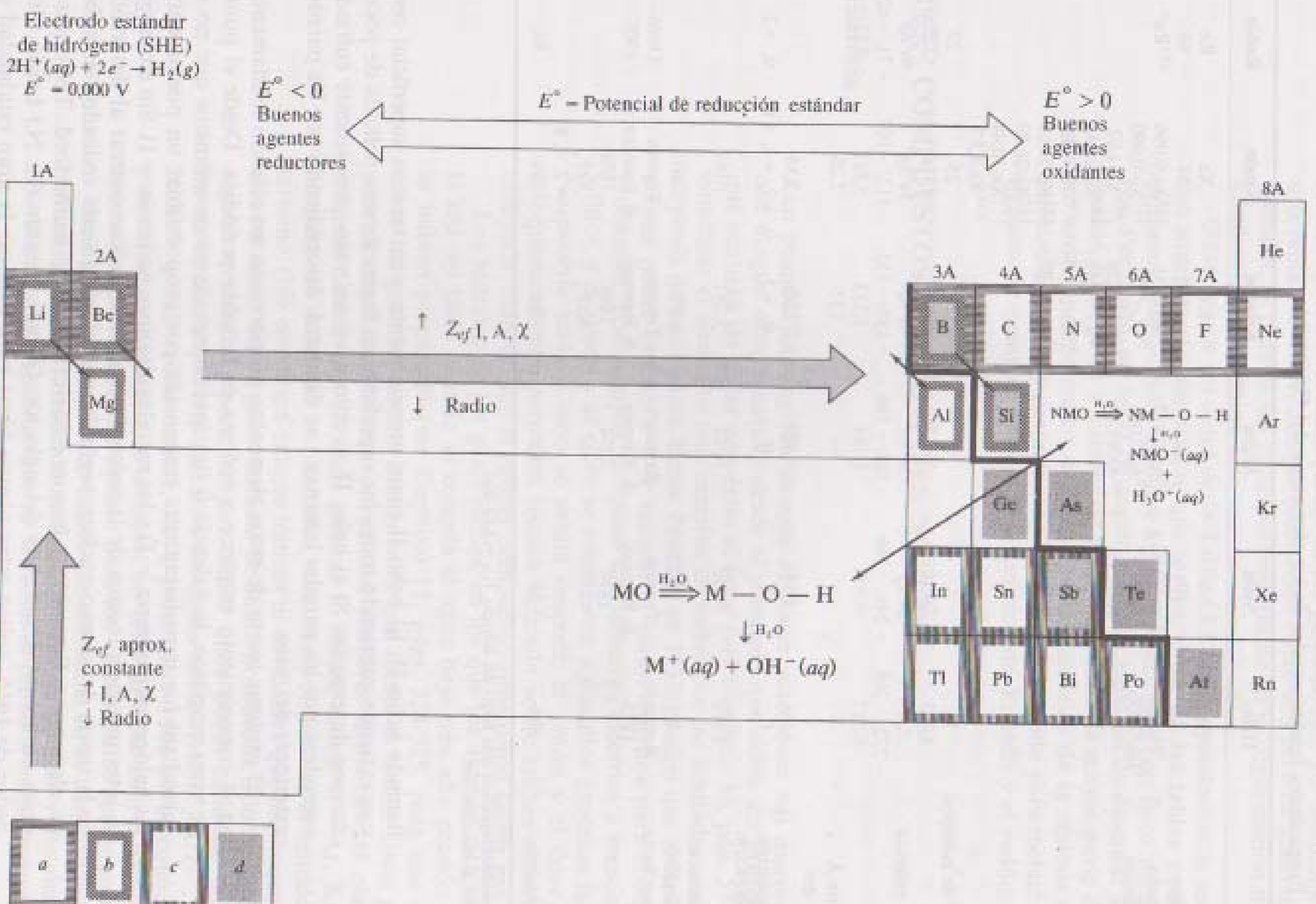


Figura 19.2. Los gases nobles (Grupo 8A) situados en la red de ideas interconectadas incluyendo las tendencias en las propiedades periódicas, el carácter ácido-base de los óxidos metálicos y no metálicos, las tendencias en los potenciales de reducción estándar, y (*a*) el principio de singularidad, (*b*) el efecto diagonal, (*c*) el efecto del par inerte, y (*d*) la división de metales y no metales.

Tabla 19.1. Propiedades fundamentales de los elementos del Grupo 8A

	Helio	**Neón**	**Argón**	**Kriptón**	**Xenón**	**Radón**
Símbolo	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Número atómico	2	10	18	36	54	86
Isótopos naturales, A/% abundancia	^{4}He/100 ^{3}He/0,00013	^{20}Ne/90,92 ^{21}Ne/0,257 ^{22}Ne/8,82	^{36}Ar/0,337 ^{38}Ar/0,063 ^{40}Ar/99,60	^{78}Kr/0,35 ^{80}Kr/2,27 ^{82}Kr/11,56 ^{83}Kr/11,55 ^{84}Kr/56,90 ^{86}Kr/17,37	^{124}Xe/0,096 ^{126}Xe/0,090 ^{128}Xe/1,92 ^{129}Xe/26,44 ^{130}Xe/4,08 ^{131}Xe/21,18 ^{132}Xe/26,89 ^{134}Xe/10,44 ^{136}Xe/8,87	^{222}Rn[a]
Número total de isótopos	5	8	8	21	25	20
Peso atómico	4,003	20,18	39,95	83,80	131,3	(222)
Electrones de valencia	$1s^2$	$2s^22p^2$	$3s^23p^6$	$4s^24p^6$	$5s^25p^6$	$6s^26p^6$
Pf/pe, °C	−272/−269	−249/−246	−189/−186	−157/−152	−112/−107	−71/−62
Densidad, g/l	0,177	0,900	1,784	3,733	5,887	9,73
Radio covalente Å	—	—	—	1,15	1,26	
Radio de van der Waals, Å	1,40	1,54	1,88	2,02	2,16	
Estados de oxidación	0	0	0	0, +2	0, +2, +4, +6	0, +2
Energía de ionización kJ/mol	2.373	2.080	1.521	1.241	1.167	
Afinidad electrónica, kJ/mol (estimada)	21	29	35	39	40	
Descubierto por/fecha	Ramsay 1895	Travers & Ramsay 1898	Rayleigh & Ramsay 1894	Travers & Ramsay 1898	Travers & Ramsay 1898	Dorn 1900
prc[b] halógenos	—	—	—	KrF_2	XeF_n (n = 2, 4, 6)	
Estructura cristalina	ehc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc

[a] Tiempo de semidesintegración más largo del isótopo, $t_{1/2}$ = 3,82 días.
[b] prc = producto de reacción con.

llamado helio II. El helio II tiene, esencialmente, una tensión superficial cero y se extiende cubriendo todas las superficies en forma de una película de pocos átomos de espesor. Si el helio II se coloca en un vaso previamente enfriado ascenderá por las paredes internas y se escapará, descendiendo por las paredes exteriores del vaso.

El carácter inerte de estos elementos proporciona un eslabón fundamental en el conocimiento empírico y teórico de la tabla periódica. Desde el punto de vista empírico, la valencia 0 (las inversiones de pesos atómicos que no se entendían) fue inmediatamente reconocida por proporcionar un puente entre los halógenos (valencia −1) y los metales alcalinos (valencia +1). Sin embargo, la interpretación teórica de la valencia cero tendría que esperar al desarrollo de la teoría del átomo nuclear, según la cual el núcleo está rodeado por nubes de electrones. Estas ideas fueron desarrolladas por Rutherford, Thomson y otros en los primeros años del siglo XX. Gilbert Newton (G. N.) Lewis, alrededor de 1916, aplicó estas nuevas ideas para explicar la gran estabilidad de

las configuraciones electrónicas de los gases nobles. La estabilidad del octete, o la *regla del octete*, aunque reconocida como útil pero de generalización muy limitada, es todavía un principio importante en la organización mental de los estudiantes de química.

Observa que los datos de la Tabla 19.1 sobre «productos de reacción con», son mucho más abreviados que los ya vistos en las tablas análogas de los primeros grupos. Sólo xenón y kriptón reaccionan con flúor para dar fluoruros. Por tanto, en lugar de seguir el modo habitual de describir los hidruros, óxidos, hidróxidos y haluros de estos elementos (la mayor parte de los cuales no existe), adoptaremos una descripción histórica de la síntesis de los compuestos de xenón y después ampliaremos la discusión para incluir un pequeño número de ejemplos acerca de la química del kriptón y el radón.

19.3. COMPUESTOS DE LOS GASES NOBLES

Historia

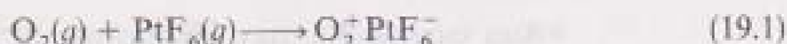
Aun cuando Ramsay fue incapaz de hacer reaccionar sus nuevos elementos con ningún otro, mantuvo desde el principio que debía ser posible. Moissan, que acababa de aislar con éxito el flúor (ver Capítulo 18, pág. 574), no pudo combinar el elemento más reactivo de todos con las limitadas cantidades que disponía de estos gases. Linus Pauling, en 1933, predijo que el XeF_6 y el KrF_6 debían poder obtenerse y se realizaron varios intentos para comprobar esta predicción. Por ejemplo, se aplicó una descarga eléctrica a mezclas de xenón y flúor, y el xenón y el cloro se sometieron a distintos procesos fotoquímicos. No ocurría nada. Como se sabría después, el xenón y el flúor reaccionan fotoquímicamente, pero esta técnica aplicada sobre ambos elementos no fue ensayada. Habría sido el primer compuesto sintetizado de un gas noble.

Los hidratos de los gases nobles, en los que los átomos está atrapados en la red del hielo cuando se congela el agua bajo una alta presión del gas, ya se habían preparado (ver Capítulo 11, págs. 324-325, para una descripción sobre los grandes huecos hexagonales que forma el hielo). Unos pocos compuestos orgánicos forman estructuras similares denominadas *clatratos*. Los hidratos tienen una fórmula general $E \cdot 6H_2O$, donde E = Ar, Kr, Xe, pero ninguno de éstos, ni los clatratos, son compuestos, en el sentido usual del término. (No contienen enlaces iónicos ni covalentes que impliquen una unión a los átomos de los gases nobles.) Se había producido, a lo largo de los años, alguna evidencia espectroscópica sobre unos pocos cationes, momentáneamente estables, que implicaban a los gases nobles (HeH^+, ArH^+, He_2^+, Kr_2^+, $NeXe^+$ y, más recientemente, Xe_2^+), pero hasta 1962 no se conocieron compuestos neutros estables de los gases nobles. Hasta ese año, el término de *gases inertes* fue un nombre apropiado para los elementos de este grupo.

Neil Bartlett, un químico inglés que trabajaba en la Universidad de British Columbia, estaba interesado en los fluoruros de platino y metales relacionados. Durante la Segunda Guerra Mundial se probó el hexafluoruro de uranio,

UF_6, un compuesto fácilmente vaporizable que resultó ser de una enorme utilidad en la separación de isótopos de uranio por difusión gaseosa. El uranio 235, utilizado para construir la primera bomba lanzada sobre Hiroshima, contenía U 235 fisionable, separado del U 238 no fisionable mediante esta técnica. En los años cincuenta, se había extendido el interés sobre la síntesis y caracterización de diversos fluoruros metálicos y fue una de las razones por las que Bartlett siguió esta línea de investigación.

Bartlett estaba investigando el hexafluoruro de platino, PtF_6, un gas rojo oscuro que se comporta como un gas fuertemente oxidante y fluorante. Debía ser manipulado en un ambiente completamente libre de aire y agua, e incluso parecía reaccionar con el vidrio (dióxido de silicio) de su aparato formando un sólido marrón-anaranjado. Sin embargo, una investigación más profunda mostró que en su línea de vacío había pequeñas cantidades de oxígeno diatómico, y el sólido marrón-anaranjado era, de hecho, un compuesto llamado hexafluoroplatinato(V) de oxigenilo. La Ecuación (19.1) representa lo que ocurría en la línea de vacío de Bartlett. Observa que el oxígeno diatómico es oxidado por el hexafluoruro de platino. Ello indica que se trata de un agente oxidante muy fuerte:



$$O_2(g) + PtF_6(g) \longrightarrow O_2^+PtF_6^- \qquad (19.1)$$

Bartlett observó que las energías de ionización de la molécula de oxígeno (1.180 kJ/mol) y del xenón atómico (1.167 kJ/mol) eran muy próximas entre sí, y decidió intentar la misma reacción sustituyendo el oxígeno diatómico por xenón. Preparó volúmenes conocidos de xenón (en un ligero exceso) y hexafluoruro de platino, anotando cuidadosamente la presión de cada uno de ellos. Cuando permitió que ambos gases se mezclaran se formó, inmediatamente, un sólido amarillo-anaranjado y la presión del xenón restante era consistente con la formación de un compuesto de estequiometría 1:1. La reacción fue, inicialmente, representada como se muestra en la Ecuación (19.2):



$$\underset{\text{Incoloro}}{Xe(g)} + \underset{\text{Rojo}}{PtF_6(g)} \longrightarrow \underset{\text{Sólido amarillo-anaranjado}}{Xe^+PtF_6^-(s)} \qquad (19.2)$$

Investigaciones posteriores demostraron que la reacción era más complicada de lo que Bartlett había pensado. De hecho, esta reacción aún no se comprende totalmente. La Ecuación (19.3) es, probablemente, la que mejor representa lo que ocurre cuando el xenón y el hexafluoruro de platino reaccionan:



$$Xe + 2PtF_6 \xrightarrow{25\,^\circ C} [XeF^+][PtF_6^-] + PtF_5 \qquad (19.3a)$$



$$[XeF^+][PtF_6^-] + PtF_5 \xrightarrow{60\,^\circ C} [XeF^+][Pt_2F_{11}^-] \qquad (19.3b)$$

La naturaleza exacta de esta reacción, aun siendo importante, no es tan significativa como el hecho de que el xenón no debía ser considerado ya como un gas inerte. «Noble» quiza, pero no «inerte».

Fluoruros

Al anuncio de Bartlett sobre la preparación del primer compuesto de xenón, le siguió una intensa actividad por parte de diversos investigadores. Sólo unos meses después, un grupo del Laboratorio Nacional del Argón fue capaz de preparar el tetrafluoruro de xenón por reacción *directa* de los elementos. Introdujeron los gases en un contenedor de níquel en proporción 1:5 Xe/F_2 y, después de una hora a 400 °C y 6 atm, el xenón se consumió completamente. Sublimaron la mezcla y aparecieron unos cristales brillantes, incoloros de XeF_4. La reacción se representa en la Ecuación (19.4):



$$Xe(g) + 2F_2(g) \xrightarrow[6\ \text{atm}]{400\,^{\circ}\text{C}} XeF_4(s) \qquad (19.4)$$

El tetrafluoruro es el compuesto de xenón mejor caracterizado, el más estable y el más fácil de preparar. Sin embargo, hay que tener cuidado en el almacenaje del producto ya que podría reaccionar como muestra la Ecuación (19.5) formándose trióxido de xenón que es un explosivo violento (comparable al TNT). El tetrafluoruro de xenón es un excelente agente fluorante como muestran las Ecuaciones (19.6) y (19.7):



$$6XeF_4 + 12H_2O \longrightarrow 2XeO_3 + 4Xe + 3O_2 + 24HF \qquad (19.5)$$



$$Pt(s) + XeF_4 \longrightarrow PtF_4 + Xe(g) \qquad (19.6)$$

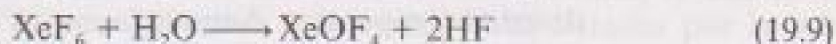


$$2SF_4 + XeF_4 \longrightarrow 2SF_6 + Xe(g) \qquad (19.7)$$

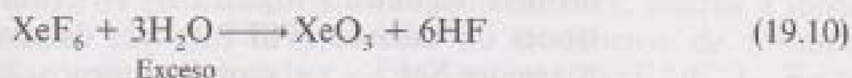
Tanto el difluoruro como el hexafluoruro de xenón pueden obtenerse directamente, a partir de los elementos, variando las condiciones de la reacción. Un exceso de xenón da lugar a la formación del XeF_2. La reacción puede realizarse, incluso, exponiendo la mezcla a la luz solar. Con un gran exceso de flúor, a presiones elevadas, se obtiene el hexafluoruro. Ambos son sólidos a temperatura ambiente y, al igual que el tetrafluoruro, reaccionan vigorosamente con el agua, como se indica en las Ecuaciones (19.8) a (19.10):



$$2XeF_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Xe + 4HF + O_2 \qquad (19.8)$$



$$XeF_6 + H_2O \longrightarrow XeOF_4 + 2HF \qquad (19.9)$$



$$XeF_6 + \underset{\text{Exceso}}{3H_2O} \longrightarrow XeO_3 + 6HF \qquad (19.10)$$

Es necesario mencionar dos reacciones características del difluoruro de xenón. Una es su reacción con un agente oxidante. El potencial estándar de reducción del par XeF_2/Xe es de +2,64 V, como se indica en la Ecuación (19.11):

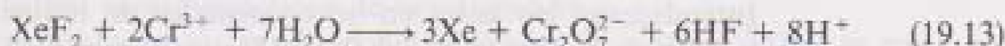


$$XeF_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Xe(g) + 2HF(aq) \qquad E^\circ = +2{,}64\ \text{V} \qquad (19.11)$$

Esto hace que el XeF_2 sea un agente fuertemente oxidante que se puede utilizar, incluso, para oxidar el bromato a perbromato (ver Problema 18.51). También oxidará otras muchas sustancias, incluido el paso de cromo(III) a cromato, o de cloruro a cloro, como muestran las Ecuaciones (19.12) y (19.13):



$$XeF_2 + 2Cl^- + 2H^+ \longrightarrow Xe + Cl_2 + 2HF \qquad (19.12)$$



$$XeF_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O \longrightarrow 3Xe + Cr_2O_7^{2-} + 6HF + 8H^+ \qquad (19.13)$$

La segunda reacción característica del difluoruro de xenón es su combinación con aceptores del ion fluoruro, como son algunos pentafluoruros. En las Ecuaciones (19.14) y (19.15) se representan dos ejemplos típicos de estas reacciones:



$$MF_5 + XeF_2 \longrightarrow [XeF^+][MF_6^-] \qquad (19.14)$$



$$MF_5 + 2XeF_2 \longrightarrow [Xe_2F_3^+][MF_6^-] \qquad (19.15)$$

donde M = P, As, Sb, I y algunos metales.

En adición a su reacción de hidrólisis característica, anteriormente comentada, el hexafluoruro de xenón tambien actúa, tanto como aceptor como donador de fluoruro, como se muestra en las Ecuaciones (19.16) y (19.17), respectivamente.



$$XeF_6 + RbF \longrightarrow RbXeF_7 \qquad (19.16a)$$



$$XeF_6 + 2CsF \longrightarrow Cs_2XeF_8 \qquad (19.16b)$$



$$XeF_6 + EF_5 \longrightarrow [XeF_5^+][EF_6^-] \quad E = As, Pt \qquad (19.17)$$

Estructuras

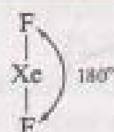
Dada su relativa facilidad de preparación y su alta reactividad, no es sorprendente que los fluoruros binarios sean el material de partida para la obtención de otros compuestos de xenón. En la Tabla 19.2 se muestran las estructuras de estos compuestos. Aunque la mayor parte de las geometrías moleculares se deducen fácilmente a partir de la teoría de repulsión entre los pares de electrones de valencia (VSEPR), tres de ellas (el hexafluoruro, XeF_6, el octafluoroxenato, XeF_8^{2-}, y el oxitetrafluoruro, $XeOF_4$), requieren un breve comentario adicional.

En la Figura 19.3 se representan distintos puntos de vista para el XeF_6. Observa que la estructura de Lewis de la Figura 19.3*a* muestra siete pares de electrones alrededor del átomo central de xenón.

Se podría suponer que la molécula adopta una estructura de bipirámide pentagonal (Figura 19.3*b*) en la que el par de electrones no compartido ocupa una de las posiciones de la bipirámide pentagonal, como se vio en el Capítulo 18. O también se puede asumir otra geometría como la de un octaedro

Tabla 19.2. Estructura de algunas moléculas e iones representativos de los gases nobles

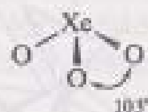
(a) XeF_2



(b) XeF_4



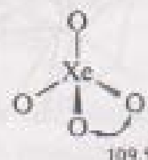
(c) XeO_3



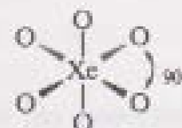
(d) XeF_8^{2-}



(e) XeO_4



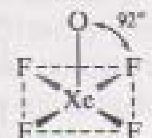
(f) XeO_6^{4-}



(g) XeO_2F_2



(h) $XeOF_4$



«monoapicado», mostrada en la Figura 19.3*c*. Sin embargo, resulta que la estructura de la fase gaseosa molecular es la de un octaedro ligeramente distorsionado, más «blando» o no-rígido, con un pequeño momento dipolar. Aparentemente, la molécula se transforma fácilmente de una estructura a la otra. En el sólido cristalino, los estudios estructurales muestran la existencia de, al menos, cuatro formas diferentes, todas ellas caracterizadas por la presencia de cationes XeF_5^+, de geometría de pirámide cuadrada, unidos a iones F^-. Tres de las formas implican la presencia de tetrámeros de fórmula $[(XeF_5^+)F^-]_4$, mientras que la cuarta es un hexámero $[(XeF_5^+)F^-]_6$. Estas unidades poliméricas se muestran en las Figuras 19.3*d* y *e*.

El anión octafluoroxenato(VI), XeF_8^{2-}, presenta una geometría de antiprisma cuadrado, como muestra la Tabla 19.2(*d*). Nuevamente, una estructura de Lewis ordinaria mostraría nueve pares de electrones alrededor del xenón central. En este caso, sin embargo, se ha sugerido que el par de electrones sin compartir ocupa un orbital esférico 5*s* (otro ejemplo del par inerte) y los restantes ocho pares enlazantes se distribuyen según un antiprisma cuadrado regular. El $XeOF_4$, mostrado en la Tabla 19.2(*h*), adopta una geometría de

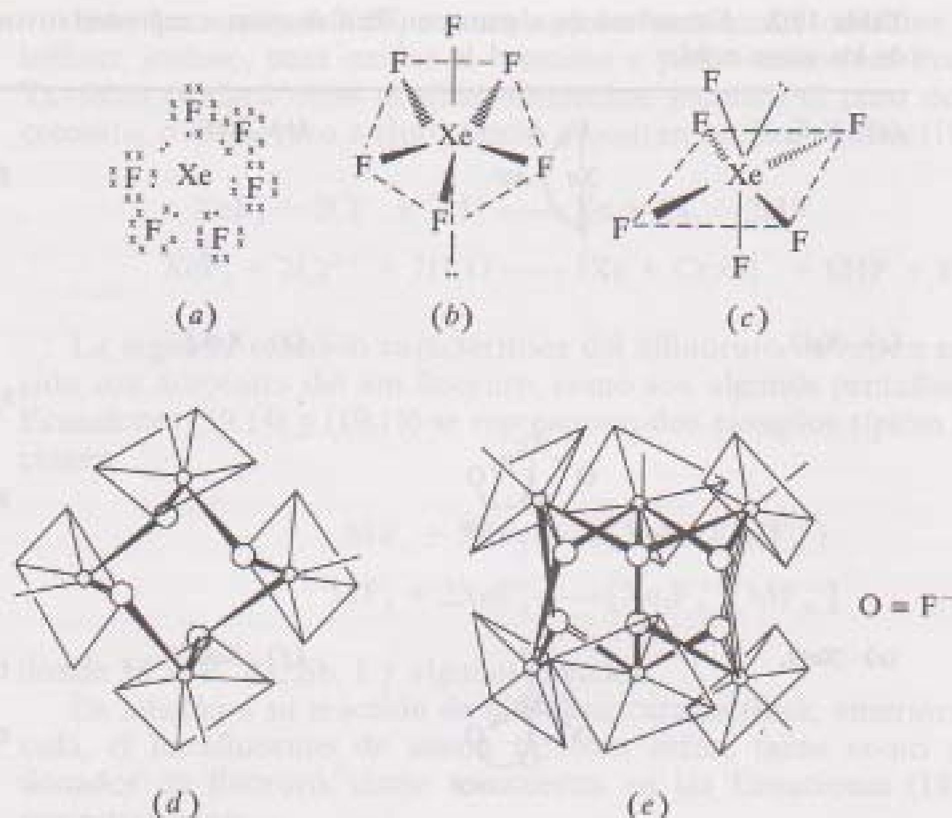


Figura 19.3. Distintas representaciones de la estructura y enlaces del hexafluoruro de xenón: (*a*) estructura de Lewis, (*b*) bipirámide pentagonal, (*c*) octaedro monoapicado, (*d*) forma tetrámera $[(XeF_5^+)F^-]_4$, y (*e*) forma hexámera $[(XeF_5)F^-]_6$.

pirámide cuadrada, bastante regular, con el oxígeno en la posición axial. Aparentemente, el oxígeno y el par solitario ejercen fuerzas repulsivas similares por lo que el ángulo O—Xe—F es muy próximo a 90°.

Otros compuestos

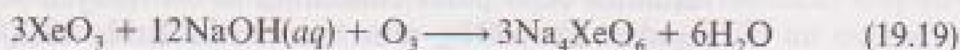
Los fluoruros son, esencialmente, los únicos haluros estables de xenón. El $XeCl_2$ se ha obtenido por condensación de los productos después de someter una mezcla de cloro con un exceso de xenón a una descarga con microondas. También se han detectado el tetracloruro y el dibromuro de xenón.

Anteriormente hemos mencionado el trióxido de xenón, obtenido como producto de la hidrólisis de distintos fluoruros binarios. Es un excelente agente oxidante, con un potencial de reducción estándar de 2,10 V, como muestra la Ecuación (19.18):



$$XeO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Xe + 3H_2O \qquad E^\circ = 2{,}10\ V \qquad (19.18)$$

A menudo, las soluciones acuosas de XeO_3 se denominan *ácido xénico*. El ácido xénico se puede oxidar a perxenatos con ozono, por ejemplo, como se indica en la Ecuación (19.19):



$$3XeO_3 + 12NaOH(aq) + O_3 \longrightarrow 3Na_4XeO_6 + 6H_2O \qquad (19.19)$$

El anión XeO_6^{4-} es un poderoso y rápido agente oxidante que presenta una configuración octaédrica, como se muestra en la Tabla 19.2(*f*).

El difluoruro de kriptón puede obtenerse sometiendo los elementos a una descarga eléctrica a −196 °C. Es un sólido blanco, volátil, que contiene unidades de KrF_2 en disposición lineal.

Se conocen unos pocos compuestos que presentan enlaces con átomos de nitrógeno. Hay informes en los que se indica que tanto el kriptón como el xenón producen un compuesto de fórmula general $[HC{\equiv}N{-}EF^+][AsF_6^-]$, donde E = Kr o Xe. El compuesto de kriptón explota violentamente cuando se le somete a la acción de la luz blanca o de un flash.

El radón reacciona espontáneamente, a temperatura ambiente, con flúor o trifluoruro de cloro, formando el difluoruro de radón. Este compuesto no ha sido bien caracterizado dadas las dificultades para trabajar con el radón radiactivo.

19.4. PROPIEDADES FISICAS Y ELEMENTOS DE INTERES POR SUS APLICACIONES

Como hemos venido haciendo, en este apartado, discutimos las *reacciones y compuestos* de interés práctico. Sin embargo, para el Grupo 8A, hay muy pocas reacciones y compuestos de este tipo, independientemente de su importancia práctica. Por otro lado, hay, por utilizar una frase análoga, algunas *propiedades físicas y elementos* que sirven de soporte para entender cómo y porqué el mundo funciona como lo hace. Estas se estudian, brevemente, en este apartado. Para comenzar la discusión, en la Tabla 19.3 se muestra un listado sobre la abundancia, fuentes y aplicaciones prácticas de los gases nobles.

Observa que el argón se encuentra en una cantidad significativamente mayor que el resto de los elementos. ¿Por qué ocurre esto? La respuesta a esta pregunta está en la cantidad de argón 40 que se produce en la desintegración radiactiva del potasio 40. Recuerda (Capítulo 12, pág. 378) que este esquema de desintegración se ha empleado para determinar, indirectamente, la edad de varios homínidos como el *Australopithecus afarensis*, llamado «Lucy». Mientras el argón gas permanece atrapado en algunas muestras de roca y es, por tanto, útil para las determinaciones cronométricas, en su mayor parte escapa a la atmósfera.

¿Por qué el helio se encuentra en los depósitos de gas natural? En primer lugar debemos tener en cuenta que, en 1907, Ernest Rutherford y sus colaboradores demostraron que las partículas alfa emitidas por muchos elementos radiactivos son, de hecho, núcleos de helio. Estos núcleos captan electrones del medio ambiente para transformarse en átomos de helio. De modo eventual, en el suelo se produce suficiente helio gas y, por ello, se recoge conjuntamente en los depósitos de gas natural. Si continuamos utilizando nuestras fuentes finitas de gas natural, también acabaremos con la mayor fuente de helio terrestre.

Recuerda que el helio, aun siendo escaso en la Tierra, es el segundo elemento más abundante del Universo. En el Capítulo 10, pág. 288, ya vimos que se piensa que la energía se condensó en materia en el big bang, y se cree

Tabla 19.3. Abundancia atmosférica, fuentes y aplicaciones de los gases nobles

Elemento	Abundancia atmosférica, % en volumen	Fuentes	Usos
Helio	5×10^{-4}	Degradación radiactiva (α) Gas natural	Crecimiento cristalino Si/Ge Producción Ti/Zr (atmósfera inerte) Refrigerante en reactores nucleares Atmósferas artificiales Líquido presurizante rocas petrolíferas Atmósferas inertes para soldadura Cromatografía de gases Llenado de globos Gas elevador
Neón	$1{,}2 \times 10^{-3}$	Fraccionamiento del aire líquido	Luces de neón Tecnología láser Indicadores de alto voltaje Criogénico
Argón	0,94	Degradación radiactiva de posatio 40 Fraccionamiento del aire líquido	Crecimiento cristalino Si/Ge Gas inerte para lámparas y tubos fluorescentes Atmósfera inerte para soldadura Atmósfera inerte para investigación Producción Ti/Zr (atmósfera inerte)
Kriptón	$1{,}1 \times 10^{-4}$	Fraccionamiento del aire líquido	Metro estándar Gas inerte para tubos fluorescentes Lámparas fotográficas de alta velocidad Tecnología láser
Xenón	9×10^{-6}	Fraccionamiento del aire líquido	Gas inerte para tubos fluorescentes Tecnología láser
Radón	....	Degradación radiactiva α del iridio	Medicina (obsoleto)

que un tercio de esa materia estaba formada por helio. El helio tambien se produce en el ciclo protón-protón de las estrellas y es el componente fundamental en la «núcleo-síntesis». Cualquier helio que estuviera presente cuando se formó nuestro Planeta a partir de la nebulosa solar original, habría escapado rápidamente, ya que el campo gravitatorio no era suficientemente fuerte para retenerlo.

En la Tabla 19.3 se recogen diversas aplicaciones de los gases nobles entre las que se incluyen la generación de atmósferas inertes para realizar procesos que no pueden hacerse en atmósfera de aire. Entre éstos se incluyen: 1) el paso de una corriente eléctrica a través de un hilo de wolframio para producir luz incandescente (el uso de argón reduce la evaporación del filamento y prolonga la vida media de la bombilla); 2) el arco de soldadura autógena (el helio se utiliza ampliamente en Estados Unidos por su gran abundancia mientras que

Tabla 19.3. Abundancia atmosférica, fuentes y aplicaciones de los gases nobles

Elemento	Abundancia atmosférica, % en volumen	Fuentes	Usos
Helio	5×10^{-4}	Degradación radiactiva (α) Gas natural	Crecimiento cristalino Si/Ge Producción Ti/Zr (atmósfera inerte) Refrigerante en reactores nucleares Atmósferas artificiales Líquido presurizante rocas petrolíferas Atmósferas inertes para soldadura Cromatografía de gases Llenado de globos Gas elevador
Neón	$1{,}2 \times 10^{-3}$	Fraccionamiento del aire líquido	Luces de neón Tecnología láser Indicadores de alto voltaje Criogénico
Argón	0,94	Degradación radiactiva de posatio 40 Fraccionamiento del aire líquido	Crecimiento cristalino Si/Ge Gas inerte para lámparas y tubos fluorescentes Atmósfera inerte para soldadura Atmósfera inerte para investigación Producción Ti/Zr (atmósfera inerte)
Kriptón	$1{,}1 \times 10^{-4}$	Fraccionamiento del aire líquido	Metro estándar Gas inerte para tubos fluorescentes Lámparas fotográficas de alta velocidad Tecnología láser
Xenón	9×10^{-6}	Fraccionamiento del aire líquido	Gas inerte para tubos fluorescentes Tecnología láser
Radón	....	Degradación radiactiva α del iridio	Medicina (obsoleto)

que un tercio de esa materia estaba formada por helio. El helio tambien se produce en el ciclo protón-protón de las estrellas y es el componente fundamental en la «núcleo-síntesis». Cualquier helio que estuviera presente cuando se formó nuestro Planeta a partir de la nebulosa solar original, habría escapado rápidamente, ya que el campo gravitatorio no era suficientemente fuerte para retenerlo.

En la Tabla 19.3 se recogen diversas aplicaciones de los gases nobles entre las que se incluyen la generación de atmósferas inertes para realizar procesos que no pueden hacerse en atmósfera de aire. Entre éstos se incluyen: 1) el paso de una corriente eléctrica a través de un hilo de wolframio para producir luz incandescente (el uso de argón reduce la evaporación del filamento y prolonga la vida media de la bombilla); 2) el arco de soldadura autógena (el helio se utiliza ampliamente en Estados Unidos por su gran abundancia mientras que

en otros países se utiliza el argón), y 3) preparación de elementos reactivos como el titanio y el zirconio o elementos que han de ser obtenidos con un alto grado de pureza, como el silicio y germanio, para ser utilizados como semiconductores.

La mezcla formada por un 80 por 100 de helio y un 20 por 100 de oxígeno se utiliza como atmósfera artificial para los buzos. El nitrógeno no puede utilizarse por ser más soluble en la sangre. Cuando un buzo comienza a ascender a la superficie, el nitrógeno se libera de la sangre con demasiada lentitud, originando *embolias* que pueden resultar fatales. El helio es menos soluble en sangre y se minimiza este problema.

El helio también se utiliza en *criogenia*, que es el estudio del comportamiento de las sustancias a muy bajas temperaturas. El helio tiene un punto de ebullición más bajo que otros elementos y, por ello, se utiliza para licuar otros gases. Utilizando helio líquido se puede reducir la temperatura lo suficiente para poder observar el fenómeno de la superconductividad (la *superconductividad* es la propiedad de ciertos metales, aleaciones y compuestos para conducir la electricidad con una resistencia muy pequeña. Hasta hace poco, la superconductividad sólo podía alcanzarse a la temperatura del helio líquido. Sin embargo, más recientemente, se han encontrado compuestos que contienen metales del grupo de las tierras raras, cobre y oxígeno, que se denominan superconductores de alta temperatura, consiguiendo este efecto en torno a los 100 K).

En 1960 se acordó, internacionalmente, que la unidad de longitud, el metro, se definiera en términos de la línea espectral anaranjado-rojiza del kriptón 86. En efecto, un metro es exactamente 1.650.763,73 veces la longitud de onda (en el vacío) de esta línea. Este acuerdo sustituyó al metro de platino-iridio estándar que se encontraba en París.

Las luces de neón se han introducido como una parte esencial en todas las culturas. Ramsay se quedaría atónito al pasear por una calle actual de cualquier lugar del mundo. Pensar que él trabajó duramente para encontrar este gas inerte y que ahora sea el relleno rojizo y (mezclado con otros gases) de otros colores, de los tubos de descarga que llaman nuestra atención en multitud de locales comerciales. Las luces de neón han conseguido que éste sea el más conocido de los elementos del Grupo 8A.

19.5. TEMA SELECCIONADO PARA TRATAR EN PROFUNDIDAD: EL RADON COMO CANCERIGENO

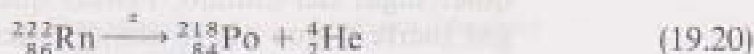
En 1984, un ingeniero que trabajaba en la central de energía nuclear de Limerick, al este de Pensilvania, tuvo la inquietante experiencia de ver cómo se disparaban las señales de alarma de los contadores de radiación al entrar en la planta. Más alarmante aún fue el hecho de que estas alarmas sonaron, no después de haber estado trabajando todo el día, sino justo cuando llegaba a trabajar desde su casa. Casualmente, se descubrió que en el subsuelo de la casa donde vivía había unas concentraciones de radón muy elevadas. Se hizo

un estudio sobre otras casas de la zona y se observaron niveles similares. Al principio se pensó que el problema podía confinarse a determinadas zonas geográficas, tipos de suelo o construcción de las viviendas, pero éste no era el caso. La Agencia de Protección del Medioambiente (EPA) ha informado que el radón se puede encontrar en cualquier Estado y que se debe chequear cualquier casa para detectar su presencia en todos los Estados Unidos. En unos pocos años el radón se ha convertido en un problema de salud medioambiental de carácter nacional.

La mayor parte del radón presente en las casas es radón 222, producto de la desintegración del radio 226 que existe de forma natural. El Ra 226, a su vez, procede de la desintegración natural de las series del uranio 238 hasta el plomo 206 (ver Capítulo 15, págs. 469-470, para más detalles al respecto). Por tanto, el Rn 222 se encuentra en las rocas, en el suelo y aguas subterráneas y parece entrar en las casas desde el suelo, eventualmente, a traves de pequeñas fisuras en la base de los pisos y de las paredes. Se estima que cada milla cuadrada de suelo de seis pulgadas de profundidad contiene 1 g de radio que, gradualmente, se va transformando en radón.

Los efectos del radón sobre la salud ya se habían estudiado antes de 1980. De hecho, parece ser que la «enfermedad de los mineros», que se cogía en minas subterráneas, a comienzos del siglo XVI, en Europa central, era realmente un cáncer producido por radón. En los años cincuenta se realizó el primer estudio detallado sobre los efectos del radón en mineros en Estados Unidos. Estos resultados, junto con los de otros estudios realizados sobre animales, se han utilizado para establecer los peligros ante la exposición a distintas concentraciones de radón.

Parece ser que los productos radiactivos, es decir, los *hijos* del radón, son los que producen el cáncer. El radón 222 es un emisor alfa con una vida media de 3,82 días. Su degradación, como muestra la Ecuación (19.20), produce polonio 218 que, a su vez, es un emisor alfa con una vida media de 3,11 minutos:



$$^{222}_{86}Rn \xrightarrow{\alpha} {}^{218}_{84}Po + {}^{4}_{2}He \qquad (19.20)$$

Dado que el radón gas se inspira y espira continuamente, no permanece en contacto con los tejidos del tracto respiratorio el tiempo suficiente para causar daño. Sin embargo, el polonio 218 y otros «hijos» radiactivos no son gases y se adhieren a las superficies de los pulmones y del tracto respiratorio. Aquí originan mutaciones sobre el DNA y actúan como cancerígenos. Los estudios han revelado que los fumadores tienen un riesgo, frente al radón, mucho mayor que los no fumadores, probablemente porque los productos de degradación del radón se adhieren a las partículas de humo y se depositan en los pulmones y tracto respiratorio superior.

¿Cómo se puede saber si en una casa existe una concentración de radón peligrosa? Desgraciadamente, el estudio ha de hacerse en cada caso, ya que la composición del suelo, el tipo de construcción y la ventilación varían de modo considerable de unos edificios a otros, incluso dentro del mismo barrio. Para determinar los niveles de radón se dispone de diversos kits, bastante eficaces y no demasiado caros (algunos de ellos detectan directamente los productos

de degradación del radón, mientras que otros proporcionan una medición de partículas alfa).

Es importante destacar que, con independencia del kit utilizado, los niveles de radón varían muchísimo incluso dentro de la misma vivienda. Por ejemplo, hay una gran variación dependiendo de distintos factores como: 1) la ventilación de la vivienda que, a su vez, depende de la meteorología y de factores estacionales; 2) el nivel del suelo al que se efectúen las medidas; 3) la cantidad de mezcla en el suelo, y 4) las temperaturas en el exterior e interior de la vivienda. Debido a estas variables, las mediciones de radón han de hacerse utilizando técnicas de muestreo propias en cada caso.

Una vez determinados los niveles de radón, puede ser necesario reducir las concentraciones de radón a unos niveles de seguridad. Esto se puede realizar alterando la cantidad de radón que es capaz de entrar en la casa aislando mejor el suelo y las paredes o aumentando la ventilación para permitir la salida del radón al exterior. El mejor método consiste en el sellado de las pequeñas grietas y orificios que permiten la entrada del gas en la casa. En algunos casos se puede hacer fácilmente, pero en otros, debido a la distinta porosidad de los materiales de construcción es más complicado. El aumento de la ventilación también ayuda a reducir los niveles de argón hasta un límite aceptable. Por ejemplo, recambiar el aire de una habitación dada de la vivienda cada cuatro días, permite reducir las concentraciones de radón de esa habitación a la mitad. Por otro lado, ventilar una zona diariamente, baja los niveles de radón a la sexta parte de su máxima concentración.

RESUMEN

Todos los gases nobles fueron descubiertos en la última década del siglo XIX. Lord Rayleigh y William Ramsay aislaron en 1894 un nuevo constituyente del aire al que denominaron argón. El helio se observó, por primera vez, en el espectro solar pero fue en 1895 cuando Ramsay lo aisló a partir de un mineral de uranio. En 1898 Ramsay y Travers obtuvieron el kriptón, neón y xenón por fraccionamiento del aire líquido. En 1900, Dorn descubrió el radón como producto de la degradación radiactiva del radio, pero fue Ramsay el que, en 1908, aisló y determinó la densidad de este gas altamente radiactivo.

Las propiedades de los gases nobles son exactamente las que cabía esperar sobre la base de su carga nuclear efectiva. Presentan altos valores de energía de ionización, bajas afinidades electrónicas y puntos de fusión muy bajos. El helio II es un superfluido que existe por debajo de 2,2 K. El carácter inerte de estos elementos proporcionó una base fundamental para la comprensión empírica y teórica de la, aún joven, tabla periódica.

En las primeras seis décadas de este siglo se realizaron experimentos para hacer reaccionar los gases nobles sin éxito. En esta época, se prepararon varios hidratos y algunos cationes inestables, pero fue Bartlett, en 1962, el primero en preparar un compuesto de xenón estable. Habiendo preparado, previamente, un compuesto de oxigenilo por reacción directa de oxígeno diatómico con hexafluoruro de platino, sospechó que el xenón podía formar

un compuesto similar. Sus experimentos confirmaron esta hipótesis y demostró que los elementos del Grupo 8A no eran tan inertes.

Después del descubrimiento de Bartlett, se sintetizaron diversos fluoruros de xenón por reacción directa entre los elementos. El tetrafluoruro es el más estable y el mejor caracterizado, aunque su hidrólisis produce trióxido de xenón que es explosivo y, por tanto, peligroso. El difluoruro de xenón es un excelente agente oxidante así como fluorante. El hexafluoruro de xenón es tanto aceptor como donador de fluoruro.

Las estructuras de los compuestos de los gases nobles siguen, en su mayoría, la teoría de la repulsión entre pares de electrones de valencia. El hexafluoruro de xenón, en fase gaseosa, adopta una estructura, no rígida, de octaedro ligeramente distorsionado, a pesar de presentar siete pares de electrones alrededor del átomo de xenón central. En estado sólido, presenta una estructura de cationes XeF_5^+, con forma de pirámide cuadrada, unidos entre sí por aniones fluoruro. El anión XeF_8^{2-} es un antiprisma cuadrado y el $XeOF_4$ es una pirámide cuadrada casi perfecta.

Entre otros haluros de xenón tenemos el dicloruro, tetracloruro y dibromuro, pero no son particularmente estables. Las soluciones de trióxido de xenón, llamado *ácido xénico*, son unos excelentes agentes oxidantes, al igual que el anión octaédrico perxenato, XeO_6^{4-}. También se han preparado el difluoruro de kriptón, algunos compuestos nitrogenados de xenón y el difluoruro de radón, aunque no están bien caracterizados.

Los gases nobles son relativamente escasos en la tierra. El argón es el más abundante, ya que procede de la desintegración beta del potasio 40. Las partículas alfa son núcleos de helio, encontrándose en depósitos de gas natural. Aunque no se retiene por el campo gravitatorio terrestre, el helio es el segundo elemento más abundante del cosmos y juega un papel fundamental en el ciclo protón-protón de las estrellas en la núcleo-síntesis.

El argón y el helio se utilizan para conseguir atmósferas inertes en lámparas y bombillas, soldadura autógena y en la preparación de elementos muy reactivos. El helio también se utiliza para el aire artificial de los buzos. A causa de su bajo punto de fusión, el helio se utiliza para realizar estudios criogénicos y de superconductividad. El kriptón ha proporcionado un nuevo patrón para el metro y las luces de neón han conseguido que éste sea el elemento más conocido de los gases nobles.

Comenzando con los descubrimientos de los años ochenta, el radón se considera, en la actualidad, un problema medioambiental de carácter nacional. El radón 222, producto de la degradación radiactiva de tipo alfa del iridio 226, se acumula en las rocas, suelo y aguas subterráneas, llegando de este modo al subsuelo de las viviendas. Los productos radiactivos del radón, incluyendo el polonio 218, se consideran cancerígenos. Se acumulan en el tracto respiratorio, particularmente en fumadores, donde su radiación alfa provoca mutaciones sobre el DNA. Deben utilizarse unos kits para detectar el radón, con técnicas de muestreo específicas en cada caso, ya que las concentraciones de este gas dependen de muchos factores. Los métodos para lograr reducir las concentraciones de radón incluyen el sellado de grietas y poros en los sótanos y/o el aumento de ventilación de la vivienda.

PROBLEMAS

19.1. El oro y la plata, que no se corroen ni deterioran fácilmente, se denominan, a menudo, metales nobles. ¿Qué relación hay entre esta denominación y la del grupo formado por los elementos helio, neón, kriptón, xenón y radón?

19.2. El oxígeno se puede eliminar del aire por reacción con el fósforo blanco. Escribe una ecuación para este proceso.

19.3. El vapor de agua puede eliminarse del aire absorbiéndolo con perclorato de magnesio. Escribe una ecuación para este proceso.

19.4. El dióxido de carbono puede ser eliminado del aire por absorción con hidróxido sódico. Escribe una ecuación para este proceso.

19.5. ¿Cuál es la relación del peso atómico del oxígeno respecto al hidrógeno? ¿Se aproxima mucho este valor a la proporción requerida por la hipótesis de Prout?

19.6. Calcula el peso molecular medio del aire y compara el resultado con el obtenido por Ramsay respecto a 1/18 parte de aire no reactivo.

19.7. Ramsay eliminó el nitrógeno de las muestras atmosféricas haciéndolas reaccionar con magnesio caliente. Escribe una reacción que explique este proceso.

19.8. Ramsay calculó los pesos atómicos a partir de las medidas de densidad. Dada una densidad para el argón de 1,78 g/l, en condiciones normales de presión y temperatura, calcula su peso atómico.

19.9. Dada una densidad de 3,70 g/l, para el kriptón en c.n., calcula el peso atómico de este elemento.

19.10. Explica por qué las energías de ionización de los gases nobles disminuyen al descender en el grupo.

19.11. Explica por qué las afinidades electrónicas de los gases nobles aumentan al descender en el grupo.

19.12. Si las cargas nucleares efectivas en los gases nobles son tan grandes ¿por qué no muestran una gran atracción hacia los electrones libres?

19.13. Utilizando los argumentos basados en la carga nuclear efectiva, explica por qué el octeto de electrones de valencia ($2s^2 2p^6$) del neón es una configuración tan estable.

19.14. ¿Qué tipo de fuerzas intervienen en los hidruros de xenón? ¿Se incluirían estas fuerzas en la formación de enlaces iónicos o covalentes entre los átomos de xenón? Explícalo brevemente.

19.15. El hexafluoruro de uranio, UF_6, no se obtiene normalmente por reacción directa entre sus elementos. Sugiere un método para preparar este compuesto (recuerda las discusiones de la Sección 18.2 sobre síntesis de haluros).

19.16. ¿Quién difunde más rápido, el $^{235}UF_6(g)$ o el $^{238}UF_6(g)$? Calcula la relación entre la velocidad de difusión de estos dos gases. (Deben utilizarse los números de masa de los isótopos de uranio como aproximaciones de sus pesos atómicos.)

19.17. Analiza el cambio en los números de oxidación para la reacción entre oxígeno diatómico y hexafluoruro de platino. Identifica los agentes oxidante y reductor de esta reacción.

19.18. ¿El radón es más reactivo o menos que el xenón frente al hexafluoruro de platino? Justifica la respuesta.

19.19. En la carta original de Bartlett a la revista británica *Nature*, mencionaba que era probable que el xenón reaccionara también con los hexafluoruros de rutenio y rhodio. Pronto comprobó que estaba en lo cierto. Escribe las ecuaciones correspondientes a estas reacciones.

19.20. ¿Cómo prepararías el fluoruro de mercurio(II) utilizando tetrafluoruro de xenón? Escribe una ecuación como parte de tu respuesta.

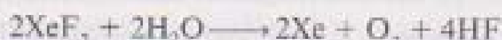
19.21. El fluoruro de potasio puede prepararse a partir de yoduro potásico y tetrafluoruro de xenón. Escribe una ecuación para esta reacción.

19.22. Analiza la variación en los números de oxidación para la reacción de hidrólisis del tetrafluoruro de xenón, expresada en la Ecuación (19.5). Identifica los agentes oxidante y reductor de esta reacción.



$$6XeF_4 + 12H_2O \longrightarrow 2XeO_3 + 4Xe + 3O_2 + 24HF$$

19.23. Analiza la variación en los números de oxidación para la reacción de hidrólisis del difluoruro de xenón, expresada en la Ecuación (19.8). Identifica los agentes oxidante y reductor de esta reacción.



$$2XeF_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Xe + O_2 + 4HF$$

19.24. Escribe las ecuaciones ajustadas para las reacciones en las que el difluoruro de xenón se utiliza para oxidar: (*a*) Ce(III) a Ce(IV) y (*b*) Ag(I) a Ag(II).

***19.25.** Cuando se añade XeF_2 al pentafluoruro de antimonio, un fuerte aceptor de fluoruro, se produce una solución de $XeF^+Sb_2F_{11}^-$. Cuando se añade xenón gas a esta solución en SbF_5, aparece un color verde brillante, característico del catión Xe_2^+. Escribe las ecuaciones correspondientes a las reacciones anteriores.

***19.26.** La reacción original de Bartlett entre el xenón y el hexafluoruro de platino se sabe que produce especies $[Pt_2F_{11}^-]$ con puentes. Escribe un diagrama que represente la estructura de este anión.

19.27. Determina si los principios de la teoría de repulsión entre pares electrónicos de valencia son o no consistentes con las geometrías de las moléculas de los gases nobles de los apartados (*a*), (*c*), (*e*) y (*g*) de la Tabla 19.2.

19.28. Determina si los principios de la teoría de repulsión entre pares electrónicos de valencia son o no consistentes con las geometrías de las moléculas de los gases nobles de los apartados (*b*), (*d*), (*f*) y (*h*) de la Tabla 19.2.

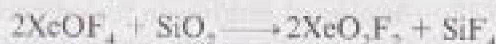
***19.29.** Da una posible razón que justifique el hecho de que el ángulo F—Xe—O del $XeOF_4$, presente un valor sólo ligeramente superior a 90°.

19.30. Dibuja la estructura de Lewis y un diagrama que represente la geometría del catión XeF_3^+. Deduce cuáles serían los valores de todos los ángulos de enlace.

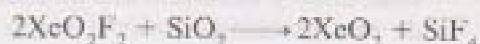
19.31. El hexafluoruro de xenón no puede obtenerse en aparatos de vidrio debido a las siguientes reacciones:



$$2XeF_6 + SiO_2 \longrightarrow 2XeOF_4 + SiF_4$$



$$2XeOF_4 + SiO_2 \longrightarrow 2XeO_2F_2 + SiF_4$$



$$2XeO_2F_2 + SiO_2 \longrightarrow 2XeO_3 + SiF_4$$

Dibuja los diagramas que muestren las geometrías de todos los compuestos que contienen xenón, de las reacciones anteriores.

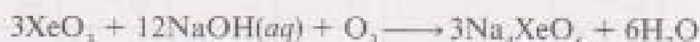
19.32. Dibuja la estructura de Lewis y un diagrama que represente la geometría de la molécula XeO_3F_2.

19.33. Dibuja la estructura de Lewis y un diagrama que represente la geometría de la molécula $XeOF_2$.

19.34. Cuando el yodo 129 contenido en ICl_2^- se degrada como consecuencia de la emisión de radiación beta ¿Qué compuesto se forma? Escribe una ecuación como parte de tu respuesta. Dibuja un diagrama que represente la geometría de la fórmula molecular del producto.

19.35. Cuando el yodo 129 contenido en $KICl_4 \cdot 2H_2O$ se degrada como consecuencia de la emisión de radiación beta ¿Qué compuesto se forma? Escribe una ecuación como parte de tu respuesta. Dibuja un diagrama que represente la geometría de la fórmula molecular del producto.

19.36. Identifica los agentes oxidante y reductor en la oxidación del trióxido de xenón a perxenato de sodio, por el ozono en medio básico, dada en la Ecuación (19.19).



$$3XeO_3 + 12NaOH(aq) + O_3 \longrightarrow 3Na_4XeO_6 + 6H_2O$$

19.37. El potencial de reducción estándar en solución ácida para el par perxenato/xenón es de 2,18 V:

(*a*) Escribe la semirreacción correspondiente a este potencial.
(*b*) Escribe una ecuación ajustada para la oxidación de Mn(II) a permanganato con perxenato en medio ácido.

19.38. El potencial de reducción estándar en solución ácida para el par perxenato/xenón es de 2,18 V. Escribe una ecuación ajustada para la oxidación de Cr(III) a dicromato con perxenato en medio ácido. Calcula el E° de esta reacción.

19.39. Escribe una ecuación que corresponda a la degradación radiactiva del potasio 40, por emisión beta, para dar un isótopo del argón.

19.40. Escribe una reacción que represente el proceso nuclear mediante el que la «clevita» produce gas helio.

19.41. ¿Por qué tiende el radón gas a acumularse en los cimientos de los edificios? Responde con un párrafo bien construido.

19.42. Escribe una ecuación para la degradación radiactiva por emisión alfa del polonio 218.

19.43. Puesto que el estado de los problemas medioambientales del radón como agente cancerígeno cambian radicalmente, este texto no puede contener los últimos acontecimientos. Redacta un párrafo en el que se recoja el estado actual del radón como un peligro para la salud en el medio ambiente.

19.44. Redacta en un párrafo por qué los fumadores presentan mayor riesgo a los peligros del radón que los no fumadores.

APENDICE

1 H 1.008	← Número atómico / Masa atómica

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H** 1.008																	2 **He** 4.003
3 **Li** 6.9041	4 **Be** 9.012											5 **B** 10.81	6 **C** 12.01	7 **N** 14.01	8 **O** 16.00	9 **F** 19.00	10 **Ne** 20.18
11 **Na** 22.99	12 **Mg** 24.31											13 **Al** 26.98	14 **Si** 28.09	15 **P** 30.97	16 **S** 32.07	17 **Cl** 35.45	18 **Ar** 39.95
19 **K** 39.10	20 **Ca** 40.08	21 **Sc** 44.96	22 **Ti** 47.88	23 **V** 50.94	24 **Cr** 52.00	25 **Mn** 54.94	26 **Fe** 55.85	27 **Co** 58.93	28 **Ni** 58.69	29 **Cu** 63.55	30 **Zn** 65.39	31 **Ga** 69.72	32 **Ge** 72.59	33 **As** 74.92	34 **Se** 78.96	35 **Br** 79.90	36 **Kr** 83.80
37 **Rb** 85.47	38 **Sr** 87.62	39 **Y** 88.91	40 **Zr** 91.22	41 **Nb** 92.91	42 **Mo** 95.94	43 **Tc** (98)	44 **Ru** 101.1	45 **Rb** 102.98	46 **Pd** 106.4	47 **Ag** 107.9	48 **Cd** 112.4	49 **In** 114.8	50 **Sn** 118.7	51 **Sb** 121.8	52 **Te** 127.6	53 **I** 126.9	54 **Kr** 131.3
55 **Cs** 132.9	56 **Ba** 137.3	57 **La** 138.9	72 **Hf** 178.5	73 **Ta** 180.9	74 **W** 183.9	75 **Re** 186.2	76 **Os** 190.2	77 **Ir** 192.2	78 **Pt** 195.1	79 **Au** 197.00	80 **Hg** 200.6	81 **Tl** 204.4	82 **Pb** 207.2	83 **Bi** 209.0	84 **Po** (210)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
87 **Fr** (223)	88 **Ra** (226)	89 **Ac** (227)	104 **Unq** (257)	105 **Unp** (260)	106 **Unh** (263)	107 **Uns** (262)	108 **Uno** (265)	109 **Une** (266)									

58 **Ce** 140.1	59 **Pr** 140.9	60 **Nd** 14.2	61 **Pm** (147)	62 **Sm** 150.4	63 **Eu** 152.0	64 **Gd** 157.3	65 **Tb** 158.9	66 **Dy** 162.5	67 **Ho** 164.9	68 **Er** 167.3	69 **Tm** 168.9	70 **Yb** 173.0	71 **Lu** 175.0
90 **Th** 232.0	91 **Pa** (231)	92 **U** 238.0	93 **Np** (237)	94 **Pu** (242)	95 **Am** (243)	9 **Cm** (247)	69 **Bk** (247)	79 **Cf** (249)	899 **Es** (254)	100 **Fm** (253)	101 **Md** (256)	102 **No** (254)	103 **Lr** (257)

La designación de los Grupos del 1 al 18 ha sido recomendada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), pero su uso aún no está extendido. En este texto vamos a utilizar la notación habitual en EE.UU. (1A-8A y 1B-8B).

Tablas y figuras más frecuentes (títulos abreviados)
(excepto para aquellos citados en fórmulas más frecuentes)

Serie espectroquímica (página 85):


$I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O <$
$< NCS^- < gly < C_5H_5N < NH_3 < en < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$

Figuras de la red de ideas

Tablas de propiedades fundamentales de los elementos representativos

(Para cada elemento, cada tabla incluye el símbolo, número atómico, isótopos naturales, número total de isótopos, masa atómica, electrones de valencia, mp/bp, densidad, radio atómico y de Shannon-Prewitt, electronegatividad, densidad de carga, potencial de reducción estándar, estados de oxidación, energía de ionización, afinidad ácido-base del óxido, estructura cristalina y productos de reacción con el oxígeno, nitrógeno, halógenos e hidrógeno.)

Otras constantes útiles

c, velocidad de la luz = $2{,}998 \times 10^{10}$ m/s
h, constante de Planck = $6{,}626 \times 10^{-34}$ J-s
N, número de Avogadro = $6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}
e, carga elemental = $1{,}602 \times 10^{-19}$ C

Fórmulas y sus constantes

Ecuación 4.6, página 91, relación entre el momento magnético y la susceptibilidad molar:

$$\mu = 2{,}84\sqrt{\chi_M T}$$

donde T = Temperatura en grados K.
μ = Momento magnético en unidades c.g.s. llamados magnetones de Bohr (MB).
χ_M = Susceptibilidad molar en $(MB)^2K^{-1}$.

Ecuación 4.7, página 94, momento magnético de espín:

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$$

donde n = Número de electrones desapareados.
μ_s = Momento magnético de espín en unidades conocidas como magnetones de Bohr (MB).

Ecuación 8.8, página 232, ecuación de Born-Lande para energías reticulares:

$$U_0 = 1{,}389\frac{Z^+Z^-M}{r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$

donde U_0 = Energía reticular (kj/mol) calculada en r_0.
Z^+, Z^- = Cargas integrales del catión y el anión.
M = Constante de Madelung (Tabla 8.1, pág. 230).
r_0 = Distancia interiónica de equilibrio en unidades Åmstrong (Tablas 7.4 a 7.6, págs. 206-207).
n = Exponente de Born (Tabla 8.2, pág. 232).

Ecuación 8.11, página 234, ecuación de Kapustinskii para energías reticulares

$$U = \frac{1.202vZ^+Z^-}{r_0}\left(1-\frac{0{,}345}{r_0}\right)$$

donde U = Energía reticular en kj/mol.
v = Número de iones por fórmula unidad del compuesto.
Z^+, Z^- = Cargas integrales del catión y el anión.
r_0 = Distancia interiónica de equilibrio en unidades Åmstrong (Tablas 7.4 a 7.6, págs. 206-207).

Ecuación 12.11, página 368, relación entre ΔG° y E°

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

donde ΔG° = Cambio en la energía libre de reacción (kJ), calculada en moles.
n = Número de electrones transferidos.
F = Constante de Faraday (96,5 kj/V).
E° = Potencial de reducción estándar (en voltios) (Tabla 12.2, página 367).

UNA PALABRA SOBRE LAS FUENTES

En el tiempo que se tarda en escribir un libro de texto, el autor tiene necesariamente que utilizar los años de experiencia enseñando ese tema, en nuestro caso química inorgánica. Como este autor ha desarrollado su enseñanza a lo largo de casi un cuarto de siglo, ha intentado (mucho antes de que le llegase la oportunidad de escribir un libro de texto) mantenerse al día de la bibliografía (información, revistas) original y los muchos libros de texto sobre el campo. Estos artículos y monografías han sido inevitablemente las fuentes, directas e indirectas, del contenido de la pedagogía tanto de sus cursos como de su libro.

Esta introducción a la coordinación, estado sólido y química inorgánica descriptiva toma a menudo un aire diferente (con su énfasis en áreas como la historia, aplicaciones y la red interconectada de ideas) presentando al estudiante de química posintroductoria la química inorgánica. Virtualmente todo el contenido del libro es más o menos química inorgánica muy conocida o historia de la ciencia. El reconocer específicamente las muchas fuentes de este contenido sería tanto molesto como difícil, y en cualquier caso incompleto. Sin embargo, se ha hecho una selección general de estas fuentes. Se ha hecho un intento bastante arbitrario de agruparlas en cuatro divisiones: química inorgánica general, aplicaciones, historia y referencias por capítulos.

Química inorgánica general

Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry, R. J. Angelici, Saunders, Philadelphia (1977).

Inorganic Chemistry, Principles and Applications, Ian S. Butler y John F. Harrod, Benjamin/Cummings, Redwood City, CA (1989).

Chemistry, Raymond Chang, 4.ª ed., McGraw-Hill, New York (1991).

Advanced Inorganic Chemistry, F. A. Cotton y G. Wilkinson, Wiley, New York; 4.ª ed. (1980) y 5.ª ed. (1988).

Basic Inorganic Chemistry, F. A. Cotton, G. Wilkinson y P. Gaus, 2.ª ed., Wiley, New York (1987).

Concepts and Models of Inorganic Chemistry, Bodie Douglas, Darl Hh. McDaniel y John J. Alexander, 2.ª ed., Wiley, New York (1983).

Chemistry of The Elements, N. N. Greenwood y A. Earnshaw, Pergamon Press, Oxford (1984).

Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, James E. Huheey, 3.ª ed., Harper Row, New York (1983).

Structural and Comparative Inorganic Chemistry, Peter R. S. Murray y P. R. Dawson, Heinemann Educational Books, London (1976).

Introduction to Modern Inorganic Chemistry, K. M. Mackay y R. Ann Mackay, 2.ª ed., Intext Educational Publishers, New York (1973).

Inorganic Chemistry, A Modern Introduction. Therald Moeller, Wiley, New York (1982).

Modernh Univeristy Chemistry, Norbert T. Porile, Harcourt Brace Jovanovich, San Diego (1987).

Inorganic Chemistry, A Unified Approach, William M. Portefield, Addison-Wesley, Reading, MA (1984).

An Introduction to Inorganic Chemistry, Keith A. Purcell y John C. Kotz, Saunders, Philadelphia (1980).

Inorganic Chemistry, Keith A. Purcvell y John C. Kotz, Saunders, Philadephia (1977).

Inorganic Chemistry, A. G. Sharpe, 2.ª ed., Longman, London (1981).

Inorganic Chemistry, Duward Shriver, P. W. Atkins y Cooper, H. Langford, Freeman, New York (1990).

Principles of Descriptive Inorganic Chemistry, Gary Wulfsberg, Brooks/Cole, Monterrey, CA (1987).

Aplicaciones

Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds, editado por Hans G. Seiler y Helmut Sigel con Astrid Sigel, Marcel Dekker, New York (1988).

Descriptive Chemistry, Donald A. McQuarrie y Peter A. Rock, Freeman, New York (1985).

Extraordinary Orogins of Everyday Things, Charles Panati, Harper Row, New York (1987).

Modern Descriptive Chemistry, Eugene G. Rochow, Saunders, Philadelphia (1977).

McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, Robert A. Meyers, ed., Academic Press, Harcourt, Brace Jovanovich, Orlando, FL (1987).

Historia

Humour and Humanism in Chemistry, John Read, G. Bell y Sons, London (1947).

The Development of Modern Chemistry, Aaron J. Ihde, Dover, New York (1984).

Crucibles: The Story of Chemistry, from Ancient Alchemy to Nuclear Fission, Bernard Jaffe, 4.ª ed., Dover, New York (1976).

Discovery of the Elements, Mary E. Weeks, editado, con un capítulo sobre elementos descubiertos por bombardeo atómico, por Henry M. Leicester, 6.ª ed., *Journal of Chemistry Education*, Easton, PA (1956).

Asimov's Biographical Encyclopedia of Science and Technology, Isaac Asimov, 2.ª ed., Doubleday, Garden City, NY (1982).

«The Elements», C. R. Hammond, *Handbook of Chemistry and Physics*, 58.ª ed., Robert C. Weast, ed., CRC Press, West Palm Bearch, FL (1978).

Referencias por capítulos específicos

Capítulo 1

A History of the International Chemical Industry, Fred Aftalion (traducido por Otto Theodor Benfey), University of Pennsylvania Press, Philadelphia (1991).

Capítulos 2 al 4

Coordination Chemistry, Fred Basolo y Ronald C. Johnson, Science Reviews, Wilmington, DE (1986).

Introduction to Ligand Fields, B. N. Figgis, Interscience, New York (1966).

An Introduction to Transition-Metal Chemistry: Ligand-Field Theory, Leslie E. Orgel, Butler and Tanner, London (1960).

Capítulo 5

Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms, Jim D. Atwood, Brooks/Cole, Monterrey, CA (1985).

Mechanims of Inorganic Reactions: A Study of Metal Complexes in Solution, Fred Basolo y Ralph G. Pearson, Wiley, New York (1958).

Capítulo 6

«Search for More Metal-Containing Antitumor Agents Intensifies», *Chemical and Engieneering News*, 64(40), 21-22 (1986).

«Lead Poisoning», J. Julián Chisholm, *Scientific American*, 224(8), 15-23 (1971).

«Lead Poisoning and the Fall of Rome», S. C. Gilfillan, *Journal of Occupational Medicine*, 7(2), 53-60 (1965).

«Mercury and the Environment», Leonard J. Goldwater, *Scientific American*, 224(5), 15-21 (1971).

Biochemistry, Donald Voet y Judith G. Voet, Wiley, New York (1990).

Capítulo 7

«Predictions of Crystal Structure Based on Radius Ratio», Lawrence C. Nathan, *Journal of Chemical Education*, 62(3), 215-218 (1985).

Structural Inorganic Chemistry, A. F. Wells, 4.ª ed., Clarendon Press, Oxford (1975).

Capítulo 8

«Energy Cycles», G. P. Haight, Jr, *Journal of Chemical Education*, 45(6), 420-422 (1968).

«Reappraisal of Thermochemical Radii for Complex Ions». H. D. B. Jenkins y K. P. Thakur, *Journal of Chemical Education*, 56(9), 576-577 (1979).

«Enthalpy Cycles in Inorganic Chemistry», Jan Lutzow Holm, *Journal of Chemical Education*, 51(7), 460-463 (1974).

Capítulo 9

«Reexamining the Diagonal Relationships», Timothy P. Hanusa, *Journal of Chemical Education*, 64(8), 686-786 (1987).

Capítulo 10

«The Search for Tritium – the Hydrogen Isotope of Mass Three», M. L. Eidinoff, *Journal of Chemical Education*, 25(1), 31-34 (1948).

«Heavy Water», P. W. Selwood, *Journal of Chemical Education*, 18(11), 515-520 (1941).

Capítulo 11

«Global Climatic Change», Richard A. Houghton y George M. Woodwell», *Scientific American*, 260(4), 36-44 (1989).

«Joseph Priestley, Englihtened Chemist», David J. Rhees, Center for the History of Chemistry, publicación núm. 1 (1983).
«Making Sense of the Nomenclature of the Oxyacids and Their Salts», Glen E. Rodgers, Harold M. State y Richard L. Bivens, *Journal of Chemical Education*, 64(5), 409-410 (1987).

Capítulo 12

«Lithium Treatment of Maine-Depressive Illness: Past, Present, and Perspectives», Schou Mogens, *Journal of the American Medical Association*, 259(12), 1834-1836 (1988).
Safe Storage of Laboratory Chemicals, editado por David A. Pipitone, Wiley-Interscience, New York (1984).

Capítulo 13

«Chemistry of Fireworks», John A. Conkling, *Chemical and Engineering News*, 59(26): 24-32 (1981).
«Beryllium and Berylliosis», Jack Schubert, *Scientific American*, 199(2), 27-33 (1958).
«Marie Curie's Doctoral Thesis: Prelude to a Nobel Prize, Robert L. Wolke, *Journal of Chemical Education*, 65(7), 561-573 (1983).

Capítulo 14

Electron Deficient Compounds, K. Wade, Nelson, London (1971).

Capítulo 15

«Lead Poisoning in Children», Robert L. Boeckx, *Analytical Chemistry*, 58(2), 274A-287A (1986).
«Optimal Materials», A. M. Glass, *Science*, 235, 1003-1009 (1987).
«Asbestos», W. J. Smither, *School Science Review*, 60(210), 59-69 (1978).

Capítulo 16

«A History of the Match Industry», M. F. Crass, Jr., *Journal of Chemical Educations*, 18(3), 116-120 (1941).
Phosphorus Chemistry in Everyday Living, Arthur D. F. Toy y Edward N. Walsh, 2.ª ed., American Chemical Society, Washington, D.C. (1987).

Capítulo 17

«Ion Models Nitrogenase N_2-reduction Site», *Chemical and Engineering News*, 66(32), 25 (1988).
«Removal of NO_x and NO_2 from Flue Gas Using Aqueous Emulsions of Yellow Phosphorus and Alkali», David K. Liu, Di-Xin Shen y Shih-Ger Chang, *Environmental Science and Technology*, 25(1) 55-60 (1991).
Sulfur, Energy and the Environment, Beat Meyer, Elsevier Scientific, Amsterdam (1977).
«The Challenge of Acid Rain», Volker A. Mohnen, *Scientific American*, 259(22), 30-39 (1988).
«Extending the Bouncing Life of Tennis Balls», K. M. Reese, *Chemical and Engineering News*, 66(9), 44 (1988).

Capítulo 18

«Chlorofluorocarbons and Stratospheric Ozone», Scott Elliott y F. S. Rowland, *Journal of Chemical Educations*, 64(5), 387-391 (1987).

«The Blowing of the Ozone Shell», Joe Farman, *New Scientist*, 12 noviembre 1987, páginas 50-54.

«Fluoridation of Water», Bette Hileman, *Chemical and Engineering News*, 66(31), 26-42 (1988).

«In Search of the Safe CFCs», Meirion Jones, *News Scientifics*, 26 mayo 1988, páginas 56-60.

«Winds, Pollutants Drive Ozone Hole», Richard A. Kerr, *Science*, 238, 156-158 (1987).

«Fluorine», Richard H. Langley y Larry Welch, *Journal of Chemical Education*, 60(9), 759-761 (1983).

«Clouds Without a Silver Lining», Richard Monastersky, *Science News*, 134(16), 249-251 (1988).

«Aretic Air Primed to Destroy Ozone», R. Monastersky, *Science News*, 135(8), 116 (1989).

«The Naming of Fluorine», William H. Waggoner, *Journal of Chemical Education*, 53(1), 27 (1976).

Capítulo 19

«Radon Tagged as Cancer Hazard by Most Studies, Researchers», David J. Hanson, *Chemical and Engineering News*, 67(3), 7-13 (1989).

«A Decade of Xenon Chemistry», G. J. Moody, *Journal of Chemical Education*, 51(10), 628-630 (1974).

«The Noble Gases and the Periodic Table», John H. Wolfenden, *Journal of Chemical Education*, 46(9), 456-576 (1969).

REFERENCIAS

1. De F. Basolo y R. C. Johnson, *Coordination Chemistry*, segunda edición, p. 6 © 1986. Utilizado con permiso de Science Reviews Ltd., Northwood, Middlesex, England.
2. De Bodie Douglas, Darl H. McDaniel y John J. Alexander, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, 2.ª ed., p. 305. Copyright © Reimpreso con el permiso de John Wiley & Sons, Inc.
3. De Audrey Companion, *Chemical Bonding*. © 1979. Utilizado con el permiso del Prof. Companion.
4. De F. A. Cotton y G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4.ª ed., p. 643. Copyright © 1980. Reimpreso con el permiso de John Wiley & Sons, Inc.
5. Figura de *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, segunda edición, por Robert J. Angelici, copyright © 1977 por Saunders College Publishing, reimpreso con el permido del editor.
6. De B. N. Figgis, *Introduction of Ligand Fields*. © 1966. Utilizado con permiso del autor.
7. Reimpreso con el permiso de D. W. Margerone et al., *Coordination Chemistry*, volumen 2, A. E. Martell, ed., *ACS Monograph* #178. Copyright 1978 American Chemical Society.
8. Reimpreso con el permiso de H. J. Buster, *Inorganic Chemistry*, vol. 11, p. 2704. Copyright 1977 American Chemical Society.
9. De M. F. Perutz et al., «Structure of Hemogolin», en *Nature*, vol. 185 (febrero 13,

1960), fig., p. 420, de *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, 3.ª edición, por James E. Huheey. Copyright © por James Huheey. Reimpreso con el permiso de Harper Collins, Publishers, Inc.
10. De D. Voet y J. G. Voet, *Biochemistry*, p. 211. Copyright © 1990. Reimpreso con el permiso de John Wiley & Sons, Inc.
11. Figura de *The Joy of Chemistry* por Stanley M. Cherim y Leo E. Kallan, copyright © 1976 por Saunders College Publshing, reimpreso con el permiso del editor.
12. De R. E. Dickerson, Harry B. Gray, y Gilbert P. Haight, Jr., *Chemical Principles*, 3.ª ed. © 1979. Utilizado con el permiso de Benjamin/Cummings Publishing Company.
13. De Norbert T. Porile, *Modern University Chemistry*, en prensa. Utilizado con el permiso de McGraw-Hill, Inc.
14. Reimpreso con el permiso de Macmillan Publishing Company de *General Chyemistry: Principles of Modern Applications*, 5.ª edición, por Ralph H. Petrucci. Copyright © 1989 por Macmillan Publishing Company.
15. De Harry B. Gray, *Chemical Bond: An Introduction to Atomic and Molecular Structure*. © 1973. Utilizado con el permiso de Benjamin/Cummings Publishing Company.
16. De Darrell D. Ebbing, *General Chemistry*, 1.ª ed. Copyright © 1984 por Houghton Mifflin Company. Utilizado con autorización.
17. De B. D. Culity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2.ª ed. © 1978. Utilizado con la autorización de Addison-Wesley Publishing Company.
18. De *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, 4.ª ed., por James E. Huheey. Copyright © por James E. Huheey. Reimpreso con la autorización de HarperCollins, Publishers, Inc.
19. De W. W. Portefield, *Inorganic Chemistry: A Unified Approach*, segunda edición, Academic Press, San Diego, 1993. Copyright © 1993. Reimpreso con la autorización de Academic Press.
20. K. M. Mackay y R. A. Mackay, *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, 4.ª edición, © 1989, p. 76. Reimpreso con la autorización de Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
21. De Raymond Chang, *Chemistry*, 3.ª ed. Copyright © 1988. Utilizado con el permiso de McGraw-Hill, Inc.
22. De C. H. Langford y R. A. Beebe, *The Development of Chemical Principles*. © 1969. Utilizado con el permiso de Addison-Wesley Publishing Company.
23. De Steven S. Zumdahl, *Chemistry*, 2.ª ed. © 1989. Utilizado con el permido de D. C. Heath & Co.
24. Tabla de *Modern Descriptive Chemistry* por Eugene G. Rochow, copyright © 1977 por Saunders College Publishing, reimpreso con la autorización del editor.
25. De Peter R. S. Murray y P. R. Dawson, *Structural and Comparative Inorganic Chemistry*, Heineman Educational Books, p. 139, Fig. 14.4 © 1976. Utilizado con la autorización de Peter R. S. Murray.
26. Reimpreso por N. N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Copyright 1984, con el amable permiso de Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford OX3 OBW, UK.
27. De A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 2.ª ed. © 1981. Utilizado con el permiso de Longman Group UK Ltd.
28. De Kenneth Wade, *Electron Deficient Compounds*, p. 51. © 1971. Utilizado con el permiso de Thomas Nelson & Sons Ltd.
29. De E. Weiss y E. A. C. Lucken en *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 2 (1964), página 197. © 1964. Utilizado con la autorización de Elsevier Sequoia S. A.

30. De Robert F. Curl y Richard Smalley, «Fullerenes», en *Scientific American*, vol. 265, número 4 (1991), p. 54. Utilizado con la autorización del prof. Richard Smalley.
31. Utilizado con la autorización de Culligan International Co.
32. De John Read, *Humor and Humanism in Chemistry*, G. Bell & Sons, Ltd., London, 1947.
33. Ilustración por Bob Conrad de Volker A. Mohnen, «The Challenge of Acid Rain». Copyright © 1993 por Scientific American, Inc. Todos los derechos reservados.

INDICE

El principal objetivo de este libro no es exponer los resultados más recientes en Química Inorgánica, sino presentar una parte importante de esta disciplina a los estudiantes de una forma diferente. Diseñado y escrito para estudiantes más que para profesorado, este libro incluye explicaciones físicas y químicas detalladas, y elaboradas especialmente para una audiencia de alumnos de primer ciclo.





ISBN: 84-481-1623-2